YALE UNIVERSITY LIBRARY

Withdrawn from
Yale University Library
Presented by the Executors
of Mrs. Henry A. DuBois
1891

TRANSFERRED TO
YALE MEDICAL LIBRARY

MÉMOIRES

POUR

SERVIR A L'HISTOIRE GÉNÉRALE

DES

EAUX MINÉRALES SULFUREUSES

ET DES

EAUX THERMALES.

IMPRIMERIE DE J. TASTU,
RUE DE VAUGIRARD, N. 36.

MÉMOIRES

POUR

SERVIR A L'HISTOIRE GÉNÉRALE

DES

EAUX MINÉRALES SULFUREUSES

ET DES

EAUX THERMALES.

PAR

J. ANGLADA,

PROFESSEUR DE MÉDECINE LÉGALE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER, EX-PROFESSEUR DE THÉRAPEUTIQUE ET DE MATIÈRE MÉDICALE DANS CETTE MÊME FACULTÉ; PROFESSEUR DE CHIMIE ET EX-DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MÊME VILLE; MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE, ETC., ETC.

TOME SECOND.

A PARIS

CHEZ GABON, LIBRAIRE,

Rue de l'École-de-Médecine, n. 10.

BAILLIÈRE, LIBRAIRE,

Même rue, n. 13 *bis*.

ET A MONTPELLIER

CHEZ GABON ET CHEZ SEVALLE, LIBRAIRES,

Grand'Rue.

*

1828

A.B.

INTRODUCTION.

L'ACCUEIL qu'a obtenu le premier volume de mes Mémoires me laisse espérer même fortune pour celui-ci. Les sujets qui y sont traités n'ont pas une moindre importance, et ils se rattachent d'une manière plus directe encore aux progrès de l'étude des eaux minérales sulfureuses.

Ce n'est pas que mes précédens Mémoires n'aient donné lieu à de légers dissentimens; je m'y attendais. Il était de la nature de mon sujet de se prêter à un peu de controverse. Qu'il me soit permis d'entrer aujourd'hui dans quelques éclaircissemens; une discussion de ce genre, qui n'est entreprise que dans les seuls intérêts de la science, ne saurait être dépourvue d'utilité.

J'avais eu soin de distinguer moi-même les faits qu'il m'avait été permis d'établir par voie d'observation ou d'expérience, d'avec l'investigation de leurs causes respectives, ou les

essais d'interprétation que l'ensemble de mes recherches me semblait justifier le mieux. Il était difficile que la partie spéculative n'éprouvât pas quelque résistance. Il n'est donné qu'à un très-petit nombre d'hommes supérieurs de faire adopter leurs opinions comme *d'emblée*.

A cet égard, j'étais en droit de dire avec Montaigne : *Ce que j'en opine c'est pour déclarer la mesure de ma veue, non la mesure des choses* [1]. Le champ des hypothèses est si vaste! et je n'avais essayé les miennes que pour en provoquer de meilleures; je m'en étais expliqué.

Il ne faut pas croire cependant que, dans ces sortes de tentatives où l'esprit philosophique s'exerce à rechercher les causes probables de certains phénomènes qui sont inaccessibles aux ressources de l'expérience, on ait toute latitude pour adopter une interprétation donnée de préférence à toute autre. Celle qui se maintient le mieux dans le cercle des faits de son ressort a, sur les autres, un avantage incontestable.

S'il était question, par exemple, de l'origine de la glairine, et qu'il fallût tenter d'expliquer

[1] *Essais*, liv. 2, ch. X.

comment les eaux sulfureuses exportent journellement, des entrailles de la terre, de si grandes quantités de cette singulière substance, ne faudrait-il pas, de rigueur, que l'opinion que l'on adopterait, se conciliât avec toutes les circonstances du phénomène?

C'est parce que j'avais essayé de tenir compte de l'ensemble de ces circonstances que j'avais cru pouvoir hasarder d'envisager ce produit comme *pseudo-organique* ou comme étant d'une origine purement minérale, malgré les indices de composition chimique qui tendraient à le présenter comme débris des corps organiques. Cette opinion, je dois le dire, a trouvé des contradicteurs. Le sentiment qui n'avait vu jusque-là dans les *glaires* qu'une matière végétale analogue aux *tremelles*, semble avoir conservé quelques partisans.

Comment concilier cependant la prétendue origine organique de la glairine avec la sortie continuelle de cette substance du milieu des terrains primitifs? Où trouver les raisons suffisantes de l'existence, du développement et de la reproduction de ces tremelles dans des canaux qui traversent le granit, lorsque la portion accessible de ces canaux n'offre presque point de ces matières? Ne répugne-t-il pas

d'admettre, dans les profondeurs de ces couches, des dépôts de ces êtres vivans capables de se prêter à une exportation aussi habituelle et aussi abondante de glairine? Est-il bien légitime d'accueillir sur l'origine des *glaires* des eaux sulfureuses, un sentiment qui soit sans liaison avec l'existence de la *glairine* dans ces eaux? L'observation du naturaliste ne doit-elle pas être subordonnée, dans ce cas, à celle du chimiste? Est-il donc si facile de faire cadrer la génération et la nutrition de ces tremelles avec la nécessité du concours d'une eau sulfureuse, ou avec l'intervention de températures tellement contrastantes qu'on trouve parfois des différences de plus de soixante degrés, quoique ces produits se montrent identiques, etc.?

Ces données et bien d'autres ont été consignées dans mon Mémoire sur la glairine. C'est sur elles que j'ai fondé mon interprétation. Elles seront là, désormais, pour servir de témoignage du degré de convenance de toute conjecture que l'on essaiera sur la formation de la glairine. Ces conjectures seront d'autant plus spécieuses qu'elles embrasseront plus complètement ces sortes de faits. Si, après avoir mûrement pesé ce qui a été dit à cette occasion,

touchant l'origine des glaires, je persiste dans mon premier sentiment, ce n'est pas du moins la faute de ma bonne volonté.

Dans une note insérée, pag. 78 du *Journal de pharmacie* de cette année, M. Henry fils m'attribue, sur la formation des eaux sulfureuses de la nature, une opinion qui est fort éloignée d'être la mienne. Les objections dont ce sentiment lui paraît susceptible, lui servent de texte pour faire prévaloir celui qu'il a émis sur le même sujet. Une semblable inexactitude me semble réclamer de ma part des explications. M. Henry s'est occupé avec succès de l'étude des eaux sulfureuses; son suffrage acquiert par-là même plus d'importance. N'ai-je pas à craindre que d'autres, à plus forte raison, aient commis la même erreur?

« M. Anglada considère les eaux sulfureuses, dit M. Henry, comme formées en quelque sorte de toutes pièces, et attribue à la matière pseudo-organique (la glairine), qu'il a si habilement caractérisée et décrite, la présence de l'acide hydro-sulfurique dans ces eaux, à cause du soufre qu'elle contient, et c'est cet acide qui forme ensuite des hydrosulfates en se combinant avec les bases [1]. »

[1] *Journal de pharmacie*, 1828, p. 78.

La méprise est évidente : M. Henry fait manifestement allusion à la manière dont j'avais cherché à rendre raison de la réapparition du caractère sulfureux dans des eaux minérales qui l'avaient déjà complètement perdu. Or, ce phénomène est d'un ordre bien différent de celui de la formation primitive des eaux sulfureuses. J'avais eu soin d'en faire la remarque.

Il s'agissait d'expliquer comment des eaux sulfureuses à glairine, fortement concentrées et n'offrant plus, à la suite d'une longue évaporation au contact de l'air, aucun vestige de principe sulfureux, peuvent cependant se montrer fortement odorantes quelque temps après, et exhaler alors une odeur vive d'acide hydro-sulfurique bien différente de leur odeur primitive. C'est un changement que Lemonnier avait eu à observer sur un résidu de l'eau de Barèges et que j'ai pu vérifier moi-même [1].

Il fallait concevoir, de plus, comment des glaires peu odorantes dans leur état récent, mais gardées quelque temps dans des vases fermés, répandent, après cela, une odeur infecte d'acide hydro-sulfurique, et peuvent communiquer à une grande masse d'eau certaines

[1] *Voyez* le premier volume de mes Mémoires, p. 200.

attributions des eaux sulfureuses *hydro-sulfuriquées*, ainsi que l'avait indiqué Bordeu [1].

L'explication à essayer ne concernait évidemment que ces cas particuliers, où l'on peut dire que l'acide hydro-sulfurique se produit d'une manière secondaire, et c'est uniquement pour ces cas spéciaux que j'invoquais l'intervention de la glairine, toujours plus ou moins chargée de soufre, dans la production du principe sulfureux.

Quant à la formation primitive des eaux sulfureuses dans l'atelier souterrain où la nature les élabore, elle demandait à être conçue d'une toute autre manière, et l'interprétation que j'en avais essayée était en effet très-différente. C'était comme résultat de certaines réactions électro-motrices que j'avais cherché à faire entrevoir la génération des eaux sulfureuses dans le sein du globe, et bien loin de subordonner la production de l'acide hydro-sulfurique à l'influence de la glairine, comme on me l'attribue, j'avais été tenté d'envisager la préexistence de cet acide comme une des causes concurrentes de la formation du produit pseudo-organique.

[1] *L. C.*, p. 197.

Cette distinction entre la formation *primitive* de l'acide hydro-sulfurique et sa production *secondaire*, a été complètement négligée par M. Henry. Suivant lui, c'est toujours la glairine qui, réagissant sur des sulfates, les décompose pour faire éclore des hydro-sulfates, et ces derniers sont, à leur tour, dénaturés par l'acide carbonique. Ce double mode d'action est réputé rendre raison de l'existence simultanée des carbonates et des hydro-sulfates dans ces eaux [1].

Une semblable hypothèse ne serait peut-être pas, je dois le dire, à l'abri de puissantes objections.

S'il ne fallait que le concours de la glairine ou de toute autre matière analogue, et de quelque sulfate, pour opérer la transformation de celui-ci en hydro-sulfate, on ne voit pas comment les eaux de Vichy et autres qui réunissent les deux conditions mentionnées, ne seraient point des eaux sulfureuses.

En attribuant, comme le fait M. Henry, la présence des carbonates, dans les eaux sulfureuses, à la réaction de l'acide carbonique sur l'hydro-sulfate, on est conduit à cette consé-

[1] *Journ. de pharm.*, 1828, p. 78.

quence que ces eaux devraient contenir de l'acide hydro-sulfurique libre, ne fût-ce que la portion éliminée par l'acide carbonique. Je crois cependant avoir mis hors de doute que nos eaux des Pyrénées ne recèlent communément qu'un hydro-sulfate et un carbonate alcalins sans excès d'acide. Le langage de l'expérience m'a paru décisif sur ce point.

Je n'entends pas dire qu'il n'y ait des circonstances où la décomposition des sulfates tenus en dissolution dans l'eau, ne puisse être l'ouvrage d'une matière organique ou hydro-carbonée; c'est un phénomène que je sais avoir été constaté par certains chimistes; mais je crois être en droit de penser que, dans celles dont il s'agit, on pourrait assigner des causes plus efficaces à la production secondaire d'un ingrédient sulfureux.

Il est certain que nos eaux tiennent fort peu de sulfate dans leur état naturel, encore est-il probable qu'une partie de ce sulfate y provient de l'oxigénation successive que l'hydro-sulfate a subie dans son trajet souterrain. Je répugne à admettre que ce soit cette très-petite quantité de sulfate qui donne lieu à la formation d'une aussi grande quantité d'ingrédient sulfureux dans les cas de reproduction secondaire de cet ingrédient.

Si l'acide hydro-sulfurique se formait aux dépens d'un sulfate, il devrait entrer en combinaison avec la base de ce sel, et ce serait une raison pour le retrouver lui-même sous forme saline; je remarque néanmoins que c'est toujours alors sous forme d'acide hydro-sulfurique libre qu'il se montre, exhalant l'odeur caractéristique de cet acide, si tranchée à côté de celle des hydro-sulfates.

La présence habituelle de la glairine dans nos eaux, sa constitution toujours plus ou moins sulfureuse, enfin le concours d'un carbonate alcalin, me paraissent, je l'avoue, des conditions bien autrement puissantes pour produire ce principe sulfureux secondaire, dont la régénération dans les circonstances indiquées offrait la matière d'un problème.

Cette reproduction d'un principe sulfureux me semblait comparable à ce qui se passe dans la cuisson et la corruption du blanc d'œuf. Personne n'ignore que l'albumine du blanc d'œuf qui, dans son état naturel, se borne à tenir du soufre et un alcali, sans donner aucun indice de composé sulfureux odorant, prend, par la cuisson, une odeur très-prononcée d'hydro-sulfate et exhale une odeur vive d'acide hydro-sulfurique lorsque, par suite de la pu-

tréfaction, il s'est formé un acide capable de décomposer l'hydro-sulfate et d'en dégager l'élément odorant. L'analogie me paraissait évidente; les phénomènes me semblaient se prêter naturellement au rapprochement. Mais rien de tout cela n'était applicable à la génération primitive de l'ingrédient sulfureux de nos eaux, et je n'avais garde de confondre des effets d'ordre si différent.

L'opinion que M. Henry m'attribue sur la formation des eaux sulfureuses est, comme on voit, fort éloignée d'être la mienne. C'est l'effet d'une méprise qui n'a point assez distingué les cas auxquels se rapportait seulement tel mode d'interprétation. Je crois cependant m'en être expliqué assez nettement, dans plusieurs passages de mes précédens Mémoires.

Je me dispenserai, d'ailleurs, de suivre quelques observations de moindre importance auxquelles les matières traitées dans ces Mémoires avaient donné lieu. Je crois y avoir répondu d'avance, et je puis en appeler, à ce sujet, à une lecture plus attentive de ces productions. Si quelques points de la doctrine des eaux sulfureuses ont été traités incomplètement dans ce premier volume, on verra bien, en parcourant celui que je publie aujourd'hui, que je me

réservais d'y revenir pour m'y arrêter plus spécialement.

Les sujets dont je m'étais d'abord occupé avaient entre eux cette analogie, que, quoique intéressant de très-près l'histoire des eaux sulfureuses, ils ne s'y rattachaient cependant que comme circonstances accessoires et concomittantes. Ceux que je vais développer dans ce volume, appartiennent d'une manière plus intime à la constitution de nos eaux, en tant que *sulfureuses*. Tout s'y rattache en effet à la considération de la manière d'être du principe sulfureux, de ses phénomènes, de ses modifications et de son imitation.

Le *premier* des Mémoires que je vais produire et qui comptera par conséquent comme étant le *quatrième* de la série, a pour objet *le dégagement du gaz azote du sein des eaux minérales sulfureuses*. Ce dégagement n'avait été, avant moi, que rarement entrevu et seulement comme accident particulier de telle ou telle source. J'ai pu le présenter comme phénomène commun de nos eaux sulfureuses, et j'ai rattaché sa manifestation à l'influence que l'air exerce sur leur ingrédient distinctif dans le cours de leur trajet souterrain. L'importance du résultat repose, non-seulement sur la généralité de

l'attribution, mais encore sur les conséquences théoriques ou pratiques qui en dérivent.

L'interprétation que j'avais essayée des causes de ce phénomène a été combattue par un chimiste qui avait exécuté des travaux assez estimés dans l'analyse des eaux minérales, pour que son opinion m'imposât le devoir de défendre et de justifier la mienne. Tel a été mon but dans mon *cinquième Mémoire*. Je crois l'avoir convenablement atteint, soit par les éclaircissemens dans lesquels je suis entré, soit par les nouvelles données expérimentales dont j'ai fortifié la doctrine que j'avais émise sur ce dégagement d'azote.

Les deux écrits précédens avaient déjà paru dans les *Annales de chimie et de physique* de 1821 et 1822. Je les reproduis en ce moment comme partie intégrante de mes investigations sur les eaux sulfureuses. L'ensemble de ces travaux eût perdu, je crois, en intérêt, si je le présentais aujourd'hui au public avec cette double lacune.

Depuis la publication de mes quatrième et cinquième Mémoires, l'étude des eaux sulfureuses a fait de sensibles progrès. Bon nombre de faits, acquis postérieurement, sont venus non-seulement confirmer ceux que j'avais ob-

servés moi-même, et fortifier ainsi les inductions théoriques que j'avais essayées et qui ont pu donner l'éveil aux chimistes, mais encore justifier des conjectures que j'avais formées sur la généralité de certains phénomènes. J'ai rapproché ces résultats dans un *Appendice* comme autant de témoignages qui viennent déposer en faveur de mes premiers essais.

J'avais surtout à m'occuper dans ce volume du principe sulfureux de nos eaux; j'avais à déterminer avec quelque précision sa nature, à mettre en évidence ses principales aptitudes, et c'est à cela que j'ai consacré en effet mon *sixième Mémoire*.

Ce Mémoire, qui était comme le noyau du nouveau travail, devait embrasser des objets assez variés. Je les ai distribués en huit sections. Si je ne m'abuse, cette succession de points de vue est très-propre à faire ressortir le signalement distinctif de l'ingrédient sulfureux de nos eaux.

Amené par voie d'observation et d'expérience à reconnaître que la constitution de nos eaux sulfureuses était toute autre que ce qu'on en pensait généralement, je devais regarder comme un préliminaire indispensable de rappeler comment les chimistes avaient conçu

jusque-là la composition de ces eaux. Le vague et l'indécision qui régnaient à ce sujet dans la science, devaient attacher quelque prix à des déterminations beaucoup plus rigoureuses.

C'est principalement en étudiant avec quelque soin l'action de la chaleur, celle de l'air atmosphérique, de l'acide arsenieux et des acides en général sur le principe sulfureux de nos eaux, que j'ai pu me convaincre qu'elles ne contiennent ni acide hydro-sulfurique libre, ni des hydro-sulfates sulfurés, mais bien un hydro-sulfate alcalin, malgré certaines causes d'illusion très-propres à faire prendre le change.

C'était, par exemple, une suggestion puissante pour attribuer de l'acide hydro-sulfurique libre aux eaux sulfureuses, que de voir cet acide se répandre habituellement dans l'atmosphère qui entoure leur bouillon. J'ai recherché et je crois avoir dévoilé les causes de cette illusion et de quelques autres. L'ensemble des données que j'ai mis en œuvre dans les diverses sections de ce Mémoire, me paraît devoir jeter quelque jour sur certaines circonstances du traitement chimique de ces eaux, et conduire à d'utiles conséquences pour leurs applications thérapeutiques.

Ce qui ressortait de mes explorations sur la

nature du principe sulfureux de nos eaux, témoignait donc que la constitution des eaux sulfureuses avait été jusque-là fort mal jugée. La nécessité de reprendre cet examen en devenait évidente. Une juste appréciation des différences dont est susceptible l'ingrédient caractéristique des eaux sulfureuses intéressait les spéculations géologiques, une bonne classification de ces eaux, et conséquemment leurs services médicinaux.

C'est dans ces vues que j'ai traité de la classification de ces eaux dans mon *septième Mémoire*. Je l'ai fait, non pour les distribuer méthodiquement d'après des données déjà acquises, mais avec l'intention de préparer quelques moyens d'obtenir plus vite, sur les différences comparées des sources sulfureuses, les renseignemens que réclame instamment cette branche de l'hydrologie médicale. Tout ce que j'ai dit de l'utilité d'une bonne classification des eaux sulfureuses, des conditions qu'elle devrait offrir et des coupures que j'ai essayées, est destiné à faire sentir aux médecins et aux chimistes qui fréquentent ces sources, combien il importerait de procéder dans ce sens à cet examen, et à leur suggérer quelques moyens de le faire avec plus de succès.

Cet essai de classification des eaux sulfureuses devait compléter la série de considérations que je comptais tracer d'une manière générale sur ces eaux. Je n'ai pas été cependant au terme de la tâche que je m'étais imposée sans éprouver qu'elle demandait de ma part un effort de plus. Ces imperfections que je venais de signaler dans la manière dont on avait conçu jusqu'ici la constitution des eaux sulfureuses des Pyrénées, se reproduisent dans les opérations de la synthèse qui s'exerce à copier ces eaux. Il ne devait pas être sans importance d'indiquer comment il devenait possible d'assurer à la copie quelques traits de ressemblance de plus avec le modèle. L'emploi médical des eaux sulfureuses artificielles devait en tirer avantage.

J'ai tracé précisément mon *huitième* et *dernier* Mémoire avec ces intentions. Quelques préjugés sont fort répandus sur la fabrication artificielle des eaux minérales; j'ai tâché de les faire justement apprécier. Ce qu'on a fait jusqu'ici de tentatives pour imiter les eaux sulfureuses, notamment celles de Baréges, en est une preuve; il m'a été facile de démontrer combien ces sortes d'essais avaient été défectueux. Mes propres observations conduisaient naturelle-

ment à quelques améliorations dans l'art d'imiter ces eaux ; je les ai exposées avec la conviction que chaque pas que l'on fait dans ce sens pour rendre cette fabrication plus approximative, était un service rendu à l'art de mettre à profit ces eaux factices.

Cette suite de Mémoires comprend ainsi tout ce que j'avais à dire, d'une manière générale, de nos eaux sulfureuses pyrénéennes. Il ne me restera maintenant qu'à aborder la description particulière des sources dont l'exploration a été pour moi une occasion de rassembler ces nombreux matériaux. Le tableau que j'en tracerai pourra puiser quelque intérêt, soit dans la richesse de l'inventaire, soit dans la diversité des produits.

L'un des plus petits départemens de la France en superficie et en population, qui ne compte que deux cent quarante-huit communes, m'a offert des sources minérales dans quarante-deux d'entre elles. C'est à peu de chose près le sixième des communes, qui s'y trouve ainsi doté de ces ressources de la matière médicale.

Sur plus de quatre-vingts sources que j'ai pu passer en revue dans mes excursions hydrographiques, les *sulfureuses* figurent pour plus de cinquante, distribuées dans quatorze com-

munes des trois vallées de la Haute-Sègre, de la Tet et du Tech. Parmi les autres, l'on compte des *eaux thermales simples*, des *eaux salines*, des *alcalino-acidules* et surtout des *eaux ferrugineuses carbonatées*. Une semblable énumération suffit, de reste, pour attester combien la Providence a été prodigue de ces sortes de faveurs, envers cette portion de notre heureuse et belle patrie.

Peu de branches spéciales de la médecine compteraient autant de travaux, entrepris dans l'intérêt de leur avancement, que l'étude des eaux minérales. A voir l'étendue des catalogues où sont consignées ces sortes de productions, on serait tenté de croire qu'il n'est guère de sources qui n'aient fixé l'attention des observateurs, et qu'on doit posséder sur chacune d'elles des notions assez avancées. Si j'ai prouvé d'un côté, que celles qui semblaient être les mieux connues, laissent encore beaucoup à désirer, j'espère faire ressortir de l'autre qu'il serait facile de faire quelques conquêtes en ce genre. Ce que j'aurai à dire des sources des Pyrénées-Orientales en sera une preuve convaincante. Cet essai de *statistique hydrographique* témoignera, je pense, ce que gagnerait la science, si au lieu de se borner, comme on l'a

fait généralement jusqu'ici, à examiner isolément telle ou telle source, on embrassait au contraire l'ensemble des sources qu'une contrée peut offrir, de manière à établir ce qu'on peut nommer des *formations hydrologiques.*

Au milieu de cet élan qui, dans les temps modernes, a eu pour objet de perfectionner la science des eaux minérales, l'Ecole de médecine de Montpellier n'est point restée en arrière. Peu d'entre ces travaux égalent en importance ceux des professeurs Venel et Leroi, ou ceux de Bordeu que nous pouvons revendiquer à plus d'un titre. Je me féliciterais grandement si les miens n'étaient pas indignes de paraître à leur suite. Qu'ils se montrent du moins comme témoignage de mon zèle à servir les intérêts de l'École célèbre à laquelle j'ai l'honneur d'appartenir, et de la vivacité des vœux que je forme pour qu'elle continue d'être toujours digne d'elle-même!

QUATRIÈME MÉMOIRE.

DU

DÉGAGEMENT

DU GAZ AZOTE

DU SEIN DES EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

DU

DÉGAGEMENT

DU GAZ AZOTE

DU SEIN DES EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.

§ I.

L'existence de l'azote dans certaines sources minérales a déjà été signalée par plusieurs chimistes. Ce gaz s'y présente tantôt se dégageant du sein des eaux en bulles plus ou moins abondantes, tantôt retenu en dissolution dans le liquide lui-même, d'où on l'extrait par des manipulations appropriées.

Ce double phénomène n'a été envisagé jusqu'ici que comme circonstance isolée propre à telle ou telle source. On n'a point vu, que je sache, quelle pouvait être sa généralité et l'on n'est pas remonté à la détermination de ses véritables causes. En d'autres termes : on s'est borné à constater le fait pour un petit nombre de cas, sans en apercevoir

la généralisation pour un certain ordre d'eaux minérales, et sans en donner la théorie.

Je me propose, dans ce Mémoire, d'éclairer ce point de doctrine des eaux minérales, en utilisant les nombreuses observations et expériences qu'une étude suivie des eaux minérales sulfureuses m'a mis à même de recueillir ou de tenter.

Ceux qui savent qu'au milieu des grands progrès qu'a faits, de nos jours, l'analyse des eaux minérales, la science est encore réduite à ne nous offrir que de vagues hypothèses pour l'explication des moindres phénomènes de cette élaboration souterraine, reconnaîtront peut-être que les résultats auxquels les faits observés ou expérimentés m'ont fait parvenir, sont de nature à suggérer que si l'on se bornait moins, dans l'étude des eaux minérales, à considérer isolément chaque source, si l'on embrassait, dans les recherches de ce genre, un plus grand nombre d'objets de comparaison, on pourrait espérer d'avancer avec plus de succès cette branche de nos connaissances qui intéresse de si près la géologie, la chimie et la médecine.

§ II.

Le docteur Péarson me semble le premier qui ait aperçu le gaz azote dans les eaux minérales. Dans son analyse des eaux acidules de Buxton en 1784, il nota qu'à travers les crevasses du pavé du bain s'élevaient des bulles gazeuses qu'on avait jusque-là prises pour de l'acide carbonique, et qui n'étaient

qu'un *mélange d'azote et d'une petite quantité d'air atmosphérique*, tandis que l'eau en retenait environ un soixante-quatrième de son volume [1]. La date de l'observation la rend surtout fort remarquable.

Le docteur Garnet retrouva l'azote en 1794 dans l'eau sulfureuse d'Harrowgate, et, en 1800, dans l'eau sulfureuse de Moffat en Écosse [2]. L'eau d'Harrowgate contenait environ un septième de son volume d'un mélange d'acide carbonique, d'acide hydro-sulfurique et de gaz azote. L'auteur de l'analyse observe que l'azote était bien moins adhérent à l'eau que les deux autres gaz, puisqu'il s'échappait constamment en bulles à travers ce liquide, *de même*, dit-il, *qu'à Buxton* et *à Bath*. Les eaux minérales de Lémington ont également offert du gaz azote au docteur Lambe [3].

Stromeyer a signalé dans les eaux sulfureuses d'Eilsen un mélange d'acide hydro-sulfurique, d'acide carbonique et d'azote [4].

Un assortiment gazeux, analogue au précédent, a donné lieu à une méprise assez remarquable dans l'examen des eaux sulfureuses d'Aix-la-Cha-

[1] Saunders, *A treatise on the chymical history and medical powers of some of the most celebrated mineral waters*. London. 1805, pag. 158.

[2] Saunders, *l. c.*, p. 409 et 411.

[3] Kirwan, *An essay on the analysis of mineral waters*, pag. 9.

[4] *Analyse des eaux de Borcette*, par Monheim, p. 33.

pelle. M. Gimbernat d'abord, ensuite MM. Reumont et Monheim crurent y avoir découvert un gaz nouveau, formé de soufre et d'azote, qu'ils nommèrent *azote sulfuré*[1], et que M. Monheim retrouva dans les eaux de Borcette. Une semblable combinaison de soufre eût été bien remarquable; mais des réflexions émises par Berzelius et Gehlen provoquèrent un nouvel examen de la part de M. Monheim, qui reconnut qu'en effet ce n'était qu'un mélange d'azote, d'acide carbonique et d'acide hydro-sulfurique[2].

J'avais moi-même plusieurs fois retrouvé le gaz azote dans les travaux relatifs à l'analyse des eaux minérales du département de l'Hérault, qui ont été exécutés sous mes yeux et dont les résultats ont été publiés par M. Saint-Pierre, mon élève et mon ami. Le gaz qui s'échappait des eaux d'Avennes ne nous offrit que de l'azote. Nous reconnûmes dans celui que fournissent les eaux de Balaruc du gaz azote associé à un tiers d'acide carbonique; enfin celui que nous recueillîmes aux eaux de la Madeleine nous montra de petites proportions d'oxigène à côté de l'acide carbonique et de l'azote[3].

Parmi les faits énoncés, relatifs à la présence de l'azote dans les eaux minérales, il n'est guère que

[1] *Annales de chimie*, t. 76, p. 230.

[2] *Ann. de chim.*, t. 83, p. 280.

[3] *Essai sur l'analyse des eaux minérales en général, et sur celle des eaux minérales du département de l'Hérault en particulier*, par A. Saint-Pierre. Montpellier, 1809, p. 36, 66, 78.

ceux observés par MM. Garnet, Stromeyer et Monheim, qui concernent les sources sulfureuses, et la distinction est d'autant plus importante, que ce dégagement d'azote, se rattachant à une circonstance de réaction sur certains matériaux des eaux minérales, doit être envisagée dans ses rapports avec la nature de ces eaux.

§ III.

Les recherches que j'ai entreprises sur les eaux minérales, si répandues dans le département des Pyrénées-Orientales, m'ont offert de nombreuses occasions d'étudier les sulfureuses. J'ai eu à examiner, de près, environ quarante-cinq sources de cette nature, distribuées dans treize communes de ce département, et je puis dire que partout où la disposition des sources se prêtait à la manifestation d'un dégagement de bulles gazeuses, j'ai constaté la réalité de ce dégagement, et j'ai pu reconnaître dans le gaz émis tous les caractères dont se compose, dans l'état actuel de la science, le signalement de l'azote.

La condition la plus favorable pour la manifestation des dégagemens gazeux, c'est que la source vienne de bas en haut, et que ses eaux soient réunies dans un bassin disposé immédiatement au-dessus du point par où elle sort de terre. On conçoit qu'il n'est guère possible d'observer la production de bulles gazeuses, à l'égard des sources qui coulent du haut en bas, et qu'il doit être très-difficile de

le faire pour celles dont la direction est oblique descendante, à moins que cette direction ne soit très-rapprochée de l'horizontale, et qu'on ne puisse faire gonfler la source de manière à lui faire occuper toute la capacité de ses canaux, à élever son niveau à la sortie, et à transformer ainsi l'obliquité de son cours en une direction de bas en haut, comme je l'ai déjà dit. C'est ce que j'ai eu occasion de réaliser à diverses reprises, notamment sur l'imposante source des bains d'Arles.

Sans doute, l'utilité ou le degré d'importance de ces diverses dispositions ne saurait échapper à l'observateur qui connaît les propriétés des substances gazeuses, et le mécanisme de nos procédés pneumato-chimiques; mais j'ai cru devoir en faire mention, soit pour attirer plus particulièrement l'attention vers les sources qui se prêtent naturellement à l'observation du phénomène, soit pour suggérer les moyens d'approprier les sources qui en sont susceptibles, à la manifestation d'un effet qui ne se montrerait point sans cela.

Pour avoir le droit d'affirmer qu'une eau minérale ne s'accompagne d'aucun dégagement gazeux, il faut que la source soit tellement disposée, qu'aucun dégagement gazeux ne puisse avoir lieu sans être sensible. Je n'ai moi-même pu observer si constamment le dégagement d'azote, au point de pouvoir l'envisager comme un fait général pour les eaux de la nature de celles dont j'ai été occupé, que parce que dans plusieurs rencontres j'ai pu

mettre quelque persévérance à disposer les sources d'une manière convenable à mes vues. Pour retrouver le gaz, il était alors indispensable de le chercher, et son existence n'était reconnue que parce qu'elle avait pu être pressentie.

Lorsque le dégagement de bulles gazeuses s'effectue d'une manière sensible, rien de plus facile que d'en recueillir les produits par des manipulations aujourd'hui si familièrement connues.

L'emploi conseillé d'un flacon renversé, plein de liquide, et porté sur un entonnoir qui sert à rassembler, et à diriger les bulles, ne laisse pas d'offrir dans la pratique quelques inconvéniens. J'ai toujours utilement substitué à l'entonnoir ordinaire une gamelle aplatie, ou même une simple assiette de poterie commune, en pratiquant un trou au milieu de son fond, et insérant dans ce trou avec frottement, un bouchon de liége percé lui-même, qui fait saillie du côté convexe pour recevoir le goulot du flacon. Cette substitution permet, comme on voit, de manœuvrer dans des eaux peu profondes, et donne à l'appareil collecteur une fixité nécessaire quand il s'agit de le laisser quelque temps à demeure.

§ IV.

Ce fut aux bains d'*Escaldas*, dans la Cerdagne-Française, que j'aperçus pour la première fois le dégagement de l'azote. Le gaz s'échappait en bouillonnemens rapidement intermittens, à travers les

fentes que laissaient entre elles les dalles dont est pavée la piscine où l'on prend les bains.

Je retrouvai, peu de jours après, le même dégagement à la source sulfureuse de Llo, petite commune éloignée de la précédente d'environ deux lieues, et située dans la même vallée, sur les bords de la Sègre. Ici la source formait à sa sortie un bassin naturel d'à peu près cinq pieds de diamètre, sur le fond duquel se montrait de tout côté l'ébullition gazeuse.

J'indique cette circonstance, parce que ce fut cette coïncidence remarquable qui me suggéra la pensée que le phénomène pourrait bien être commun à toutes les sulfureuses. J'avoue, comme très-probable, que si je n'avais point visité la petite source de Llo, j'aurais continué d'envisager ce dégagement d'azote comme une particularité de celle qui me l'avait déjà offert. J'aurais certainement perdu de notables occasions de l'observer, attendu que, dans la suite de mes recherches, j'ai été le plus souvent réduit à disposer les sources d'une manière convenable à la manifestation du phénomène, ce dont je me serais sûrement dispensé, si je n'avais tenu à constater jusqu'à quel point étaient fondées mes conjectures sur la généralité de cette production gazeuse.

En effet, lorsque j'arrivai aux bains du *Vernet*, à douze lieues des sources précédentes et sur le revers oriental des Pyrénées, je fus très-empressé de rechercher une source qui, par sa disposition,

se prêtât à la manifestation du phénomène. Une seule me parut remplir les conditions : mais ses canaux étaient enfouis dans la maçonnerie des bains. Heureusement le propriétaire m'avait donné carte blanche. Je fis faire les trouées nécessaires pour atteindre le bassin de cette source. J'eus quelque peine à y parvenir, d'autant que son emplacement avait été mal déterminé ; mais enfin elle fut découverte, et l'ouverture que nous pratiquâmes livra bientôt passage au gaz que nous avions en vue. Le succès me fut d'autant plus agréable, qu'il fixait en quelque sorte mes idées sur la constance du phénomène, et ne m'offrait plus à rechercher que les exceptions, s'il en existait.

Depuis lors, je puis dire que toutes les fois que j'ai eu à examiner une eau sulfureuse, et que la disposition des sources a pu s'y prêter, soit naturellement, soit par des appropriations artificielles, j'ai réussi à constater le dégagement plus ou moins abondant des bulles d'azote.

C'est, par exemple, ce que j'ai pu réaliser, 1° aux bains de *Molitg*, en vidant le réservoir qui reçoit les eaux de la grande source, et plaçant l'appareil collecteur immédiatement au-dessus du petit puits carré par où elle s'échappe de terre ; 2° aux bains de la Preste, en opérant sur une source perdue que l'on trouve un peu plus bas que l'établissement, et qu'on nomme dans le pays *font d'als Mazells* (fontaine des Lépreux) ; 3° aux bains d'Arles, en agissant sur une source qui vient sourdre de bas

en haut, au fond d'un bassin extérieur qui porte le nom de *Bassin des Cochons*, parce qu'on y utilise principalement la chaleur de ces eaux pour échauder ces animaux.

Dans cette dernière localité, je ne me contentai pas de la vérification précédente. La grande source qui alimente ce bel établissement ayant été mise à découvert pour quelques vues particulières de mes recherches, et sa direction m'ayant paru assez près de l'horizontale, pour que j'y pusse mettre en évidence le dégagement gazeux, s'il s'effectuait aussi sur ce point, je pris les arrangemens convenables, et les bocaux furent bientôt remplis d'un gaz toujours identique. Des fouilles que j'avais fait faire à la petite source connue sous le nom de Manjolet, et qui jouit, parmi tant d'autres, d'une réputation particulière, me permirent encore d'effectuer la même épreuve et d'obtenir les mêmes résultats [1].

[1] Ce qui distingue surtout la petite *source Manjolet*, dans un lieu où les sources thermales sont si prodiguées, c'est qu'elle est à sa sortie décidément sulfureuse, et qu'on cherche vainement le caractère sulfureux à celles qui se rendent à l'établissement. Cependant, je me suis assuré que la grande source est éminemment sulfureuse peu avant d'y arriver, ce qui me fait espérer qu'à l'aide de certaines dispositions, on pourra conserver à ces eaux l'hydro-sulfate alcalin qu'elles contiennent, de manière à réunir dans le même établissement des eaux de Barèges et de Plombières. J'y reviendrai dans mon sixième Mémoire.

§ V.

Le gaz que j'avais recueilli aux diverses sources sulfureuses dont je viens de faire mention m'a constamment offert les propriétés suivantes :

a. On ne lui trouve aucune odeur appréciable.

b. Lorsqu'on plonge une bougie allumée dans une éprouvette remplie de ce fluide, elle s'éteint aussitôt et le gaz ne s'enflamme point.

c. Si l'on agite de l'eau de chaux avec un volume connu de ce gaz, elle ne louchit nullement : le volume gazeux ne diminue point, et le résidu conserve, au même degré, la faculté d'éteindre une bougie.

d. Un volume donné du gaz en question a été introduit dans une éprouvette sur le mercure, et j'y ai fait passer ensuite de l'eau de barite, sans que j'aie pu apercevoir d'indices d'absorption, ni de transparence troublée.

e. La potasse et l'ammoniaque employées dans les mêmes circonstances n'ont également offert que des résultats négatifs.

f. Le gaz oxide nitrique (gaz nitreux ou deutoxide d'azote) mêlé, sur le mercure, avec pareil volume du gaz en question, ne laisse entrevoir aucun vestige de rutilance, et le volume total est exactement la somme des volumes partiels. Une simple bulle d'air introduite dans le mélange suffisait pour rendre appréciable la formation de vapeur nitreuse.

g. Une dissolution d'acétate de plomb a été versée dans un bocal plein du gaz des sources, et, malgré l'agitation, n'a rien perdu de sa transparence et n'a manifesté aucun indice de teinte brune. Tandis que ce réactif mêlé à l'eau des sources se trouble et brunit à l'instant.

A ces traits, il est impossible, dans l'état actuel de la science, de méconnaître le gaz azote auquel tous ces caractères appartiennent, et qui seul se montre capable de les réunir. Les épreuves énoncées attestent, ce me semble, qu'il n'y est point associé à l'acide carbonique, que les essais *c*, *d*, *e*, *g* auraient décelé, non plus qu'à l'acide hydro-sulfurique, dont la présence eût été sûrement trahie par *a*, *b*, *e*, *g*; enfin, qu'il ne retient point d'oxigène, ainsi qu'on est en droit de le conclure de l'expérience *f*.

Cette pureté de l'azote mérite d'autant mieux d'être notée, que, d'après ce que j'ai dit des résultats signalés par Garnet, Stromeyer, Monheim, etc., on ne l'aurait trouvé dans les eaux sulfureuses qu'à côté de quelques-uns des gaz dont il vient d'être question.

L'absence du gaz acide carbonique et du gaz acide hydro-sulfurique est encore d'autant plus remarquable, que, dans toutes les eaux dont le gaz azote provenait, j'ai constaté la présence d'un sous-carbonate et d'un hydro-sulfate alcalin.

§ VI.

Après avoir ainsi reconnu que toutes les eaux sulfureuses que j'avais eu occasion d'étudier fournissent spontanément de l'azote pur, en quantité plus ou moins notable, j'étais intéressé à découvrir quels étaient les fluides gazeux que ces eaux pouvaient tenir en dissolution.

En ayant égard à l'opinion la plus commune sur la nature des eaux sulfureuses, et aux résultats qu'on prétend avoir obtenus de l'analyse de la plupart de celles des Hautes et Basses-Pyrénées [1], je devais m'attendre à en retirer du gaz acide hydro-sulfurique et du gaz acide carbonique. Cependant les nombreuses expériences que j'ai tentées dans ce but, sur toutes les sources sulfureuses que j'ai examinées, ne m'ont encore offert que du gaz azote se dégageant du sein de ces eaux par le seul secours de la chaleur, et c'est surtout dans les circonstances dont ce phénomène s'accompagne, qu'il m'a été permis d'apercevoir la véritable théorie de la production de l'azote dans ces eaux.

Au début de mes recherches, j'employais pour extraire de l'eau par la chaleur, les fluides gazeux qui se trouvent dans un état de dissolution, les appareils familièrement consacrés à ces sortes de

[1] *Analyse et propriétés médicales des eaux minérales et thermales des Hautes et Basses-Pyrénées*, par M. Poumier. Paris, 1813.

travaux, notamment un matras rempli du liquide à essayer et garni d'un tube recourbé également plein, etc... Mais les inconvéniens que m'offrit ce mode de manipulation m'y firent renoncer tout-à-fait, et je lui substituai, avec de notables avantages, l'appareil suivant dont j'ai fait depuis constamment usage et dont j'ai beaucoup à me louer.

Je remplissais d'eau minérale un matras luté, d'une capacité bien connue, surmonté d'une douille en cuivre à laquelle on vissait un petit réservoir en fer-blanc percé au centre. Ce réservoir était destiné à servir comme de cuve pneumato-chimique. Une nouvelle quantité d'eau y était introduite de manière à couvrir son fond d'une couche de liquide de quelques centimètres de hauteur. Un bocal plein d'eau était alors renversé, et reposait sur le trou correspondant à l'axe du matras. La chaleur étant appliquée au liquide, les gaz qui s'échappaient s'élevaient nécessairement dans le bocal que l'on enlevait avec les précautions connues, lorsque le dégagement avait atteint ses limites, et qu'on transportait sur une cuve pneumatique ordinaire pour mesurer le volume du gaz après son refroidissement, et pour le soumettre à diverses épreuves.

Chaque expérience était répétée plusieurs fois, pour avoir des moyennes plus exactes. Lorsque j'avais pu apprécier le volume du gaz émis, j'avais soin d'employer, pour le recueillir, un bocal proportionné de manière que sa capacité fût à très-

peu près occupée; je le déposais alors sur du mercure, bien sûr de n'éprouver ainsi aucune déperdition importante, et de retrouver jusqu'aux plus faibles traces des gaz solubles, s'il y en avait.

Je citerai, parmi ces expériences, celles qui furent faites aux bains d'Arles, sur les eaux de la grande source [1].

Cent quarante pouces cubes de liquide avaient été mis en expérience dans l'appareil décrit. Aux premières impressions de la chaleur du fourneau, de nombreuses mais très-petites bulles de gaz se dégagèrent, et le courant ascendant qu'elles formaient, continuait encore, lors même que le liquide était en pleine ébullition depuis plus de dix minutes. La température de l'ébullition était maintenue pendant plus d'une demi-heure, et l'on n'arrêtait l'opération que lorsqu'on s'était bien convaincu que l'apparition du gaz avait cessé depuis longtemps. On n'obtint ainsi, comme terme moyen de plusieurs épreuves, très-concordantes d'ailleurs par leurs résultats respectifs, que deux pouces cubes et demi de produit gazeux ramené à la température atmosphérique, et qui fait le cinquante-sixième du volume du liquide [2].

Le gaz ainsi obtenu n'était que de l'azote parfai-

[1] On la nomme dans le pays *escaldadou gros* comme qui dirait : *la grande source pour échauder.*

[2] Il est bon d'observer que la température de la source est à + 60° C.

tement pur, et se comportant absolument comme celui qui s'échappe spontanément des sources.

§ VII.

Je ne doutai plus dès-lors que l'azote que fournissent les eaux sulfureuses, soit spontanément, soit par l'élévation de leur température, ne provînt de l'air que ces eaux entraînent dans leur cours souterrain, et dont l'oxigène réagit seul sur le principe sulfureux pour le dénaturer.

Il était facile de donner à ces conjectures le caractère d'une véritable démonstration, il suffisait de détruire d'abord le principe sulfureux, de manière à l'empêcher de réagir sur l'oxigène, et de vérifier ensuite si l'ébullition en dégagerait de l'azote seul ou de l'oxigène et de l'azote.

C'est ce que je fis en introduisant de nouveau cent quarante pouces cubes de la même eau, et y versant de l'acétate de plomb pour décomposer l'hydro-sulfate alcalin que j'y avais reconnu. L'ébullition du liquide fut soutenue très-active pendant plus d'une demi-heure, et j'obtins cette fois trois pouces cubes d'un gaz, véritable mélange d'oxigène et d'azote, puisqu'il entretenait la combustion d'une bougie, que l'eau de barite ne le troublait pas, et que le gaz oxide nitrique déterminait une rutilance très-marquée.

La différence de volume dans les deux cas suffisait seule pour annoncer que l'oxigène entrait pour un sixième dans le second produit; ce qui

fut confirmé d'ailleurs, en éprouvant le mélange par l'oxide nitrique, à l'aide de l'eudiomètre de M. Gay-Lussac [1], et admettant que la nouvelle combinaison se forme au milieu de certaines conditions, suivant le rapport de deux parties de gaz oxide nitrique et une d'oxigène. Les résultats expérimentés s'adaptaient de si près à cette donnée, ainsi qu'à la supposition que l'oxigène faisait le sixième du gaz provenant de l'eau après l'addition d'un sel de plomb, que les petits écarts découverts par le calcul, rentraient évidemment dans les limites où l'on peut désirer de maintenir des expériences qui s'exécutent dans une position peu faite pour rendre exigeant.

Du reste, j'avais d'autant moins à rechercher une évaluation exacte, qu'il m'était parfaitement démontré que l'oxigène qui fait partie de l'air retenu en dissolution dans l'une de ces sources, doit nécessairement varier à chaque instant dans ses proportions, jusqu'à parfait épuisement, à mesure qu'il se transporte sur le principe sulfureux de ces eaux.

Comme on ne peut douter que cette réaction n'ait lieu dans le trajet souterrain que parcourent ces eaux, puisque j'ai recueilli du gaz azote en allant mettre à découvert certaines sources, au sortir même de la roche qui leur livre passage, et que d'un autre côté la plupart des sources où l'on

[1] *Ann. de chim. et de phys.*, t. I, p. 403.

observe ce phénomène sont assez profondément situées pour être comme indépendantes des variations atmosphériques, on est, pour ainsi dire, forcé de reconnaître qu'il doit exister des courans d'air dans l'intérieur de la terre, et que c'est par eux que l'air se renouvelle dans ces eaux. Il pourra donc arriver fréquemment qu'une source qui sera décidément sulfureuse peu avant son point d'émergence, n'offrira rien de semblable dès qu'elle y sera parvenue. Cela dépendra, ou de la faiblesse des proportions de son principe sulfureux, ou de la longueur de son trajet souterrain, et de la facilité avec laquelle elle pourra reprendre de l'air.

C'est, par exemple, une remarque que j'ai eu occasion de faire aux bains de *la Preste*, dans la commune de Prats-de-Mollo. Les eaux thermales y présentent les plus fortes analogies avec les sources sulfureuses du département, sinon qu'elles n'offrent point, par les réactifs, d'indices appréciables d'un principe sulfureux; aussi l'air que j'en retirai par l'ébullition contenait-il de petites proportions d'oxigène, et cela, évidemment, parce que le composé sulfureux avait été complètement dénaturé avant l'entier épuisement de l'oxigène.

J'exposerai dans un autre Mémoire avec quelle facilité les eaux sulfureuses peuvent perdre ce caractère par l'influence de la cause que j'ai signalée; ce qui pourra suggérer quelques moyens de mettre jusqu'à un certain point ces eaux à l'abri

d'une altération qui détruit leur principe le plus actif.

Lorsque cette transformation a eu tout le temps de se compléter, on pourra encore, ce me semble, reconnaître l'état sulfureux primitif, 1° à ce dégagement d'azote pur, ou d'un air peu riche en oxigène; 2° à la manifestation de certaines matières glaireuses que, pour ma part, je n'ai encore retrouvées que dans les eaux sulfureuses, ou sulfureuses dégénérées, et dont la production pourrait bien n'être pas étrangère au phénomène qui fait le principal objet de ce Mémoire, ainsi que j'ai eu l'occasion de l'exposer dans mon deuxième Mémoire relatif à ces glaires.

Si de tels indices ont en effet la valeur que je suis porté à leur attribuer, leur manifestation pourra jeter quelques lumières sur la nature encore indéterminée de certaines sources thermales qui ne laissent pas d'être d'une certaine importance. Je suis, par exemple, fort tenté de croire que les eaux de Plombières, dans les Vosges, celles d'Aix, dans le département des Bouches-du-Rhône et celles d'Ussat, dans l'Arriége, etc., pourraient bien appartenir à *ces sulfureuses dégénérées*. Cette conjecture m'est suggérée, surtout par le dépôt glaireux dont elles s'accompagnent. Elle acquerrait beaucoup de force si l'on y constatait le dégagement d'azote pur ou tenant peu d'oxigène; et il serait possible de la transformer en une véritable démonstration, si l'on pouvait explorer ces sources à

de certaines distances de leur embouchure. A cet égard, j'observerai qu'il suffit quelquefois qu'une eau parcoure un bien faible intervalle pour qu'elle perde son caractère sulfureux, comme j'ai eu plusieurs occasions de m'en convaincre.

La théorie que je viens d'exposer rend raison d'un phénomène que présentent certaines sources sulfureuses très-chargées de principe sulfureux, et dont les eaux viennent remplir les baignoires en tombant d'une certaine hauteur : c'est que, lorsqu'on est dans le bain, on voit bientôt d'innombrables bulles gazeuzes apparaître sur toute la surface du corps, et ce gaz est encore de l'azote. Le passage de la main sur la peau les dégage en abondance, et la promptitude avec laquelle elles se renouvellent, donne la mesure de l'activité de la réaction dont elles sont le produit. Il devient ainsi très-facile de recueillir une certaine quantité de gaz, à l'aide d'un appareil collecteur qu'on soutient dans le bain, immédiatement au-dessus de la surface où l'on provoque ce dégagement. Les épreuves auxquelles j'ai soumis le gaz obtenu de cette manière aux bains de Molitg, attestèrent que c'était de l'azote pur.

Le mode d'influence qu'exercent, pour la production du phénomène, les deux conditions signalées, tient évidemment à ce que la chute de ces eaux sulfureuses leur fait prendre une plus grande quantité d'air. Si je n'ai pu l'observer aux bains d'Escaldas, malgré la richesse des eaux, c'est

que la source, y venant de bas en haut, n'a plus la même facilité pour être aérée.

On en déduirait le moyen très-simple de disposer toutes les eaux sulfureuses à la production du même phénomène, si on avait le moindre intérêt à le faire.

Lorsqu'on songe combien l'esprit humain est porté à attacher de prix aux moindres circonstances de la nature des eaux minérales, on n'a pas de peine à croire que la manifestation du phénomène dont il s'agit ne fût très-propre à exciter des espérances, si l'appréciation de ses véritables causes ne le réduisait à sa juste valeur.

§ VIII.

J'ai dit, au début de ce Mémoire, que l'émission du gaz azote du sein des eaux minérales devait être envisagée dans ses rapports avec la nature de ces eaux, d'autant qu'on retrouve le même dégagement dans les eaux acidules; mais avec cette circonstance que, pendant que l'air entraîné par l'eau détruit le principe le plus eminemment médicamenteux des eaux sulfureuses, il paraît donner lieu dans les acidules à un principe très-influent.

Les faits que nous avons pu constater à cet égard, M. Saint-Pierre et moi, dans l'analyse des eaux minérales acidules du département de l'Hérault, présentent de si grands traits de ressemblance avec ceux qui viennent d'être énumérés, relativement

aux sources sulfureuses des Pyrénées-Orientales, que l'analogie est entraînante.

Ainsi, les eaux d'Avennes (acidules salines froides) nous offrirent un dégagement gazeux spontané très-abondant, et ce n'était que de l'azote pur. Le gaz que nous recueillîmes aux eaux de Balaruc (thermales acidules salines) était un mélange de 0,335 azote et 0, 665 acide carbonique. La source de la Madeleine, dans les environs de Montpellier, de la nature des eaux de Seltz, donne largement un fluide élastique dont l'acide carbonique fait les trois quarts, et dont le reste n'est qu'un mélange d'azote et d'environ un vingtième d'oxigène. Un assortiment analogue fut signalé à la source acidule ferrugineuse de la *Vernière*. Enfin nous ne pûmes apercevoir que de l'acide carbonique dans le gaz qui s'échappe du *Boulidou de Perols*, sur le bord des étangs.

Sans doute, l'on ne voit pas aussi nettement que pour les sulfureuses, la cause de l'absorption progressive de l'oxigène dans les eaux acidules : mais sa disparition complète dans certains cas, ses proportions très-variables dans d'autres, sa quantité toujours inférieure à ce qu'elle est dans l'air atmosphérique, et surtout l'analogie avec les phénomènes qui font le sujet de ce Mémoire, ne tendent-elles pas à suggérer qu'il est absorbé par quelque matière charbonneuse ou tenant du carbone, et qu'il contribue ainsi à former l'acide carbonique que les eaux contiennent? Ce rapprochement ajoute un

trait important à l'histoire de l'influence que l'air atmosphérique qui circule avec les eaux minérales dans leur cours souterrain, peut exercer sur leur propre constitution, et, sous ce rapport, ne devait point être perdu pour la théorie que j'ai exposée de certains phénomènes de ces eaux.

§ IX.

En résumant les considérations développées dans ce Mémoire, on peut, ce me semble, établir les résultats suivans :

1°. Les eaux minérales qui, par l'uniformité de leur volume dans toutes les saisons de l'année, semblent dépendre le moins des variations de l'atmosphère, entraînent cependant de l'air atmosphérique, qui s'y renouvelle probablement par des courans dont les voies d'accès nous sont inconnues.

2°. L'oxigène de l'air qui accompagne les eaux sulfureuses se porte sur leur principe sulfureux, qu'il dénature, tandis que l'azote s'échappe dans son état de pureté.

3°. Ce dégagement d'azote, et la présence d'une matière glaireuse analogue aux substances animales, sont très-propres à déceler des *sulfureuses dégénérées*.

4°. Cette réaction de l'air sur le principe sulfureux des eaux minérales réalise ses effets à toutes les températures.

5°. Si le phénomène caractéristique de cette réaction (le dégagement de l'azote) ne peut être géné-

ralisé pour toutes les eaux sulfureuses (ce qui demande une observation suivie dans toutes les variétés de ces eaux), il est du moins reconnu qu'on le retrouve dans toutes les eaux sulfureuses tenant un hydro-sulfate alcalin.

6°. La détermination de cette cause destructive du principe caractéristique des eaux sulfureuses conduira souvent à l'adoption de moyens propres à rendre cette décomposition moins active, et conséquemment, à donner une certaine fixité aux vertus dominantes de ces eaux.

7°. L'influence de l'air atmosphérique qui se signale sur les eaux sulfureuses par le dégagement d'azote, et la destruction du composé sulfureux, se reproduit sur les eaux acidules avec dégagement d'azote, et, selon toutes les apparences, avec formation d'acide carbonique.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

RÉPONSE

AUX

OBSERVATIONS DE M. LONGCHAMP

SUR LE MÉMOIRE PRÉCÉDENT.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

RÉPONSE

AUX

OBSERVATIONS DE M. LONGCHAMP

SUR LE MÉMOIRE PRÉCÉDENT [1].

Mon Mémoire sur le dégagement du gaz azote du sein des eaux sulfureuses, publié T. XVIII des *Annales de chimie et de physique*, a suggéré à M. Longchamp des Observations critiques, qui ont été insérées T. XIX du même journal [2]. L'auteur de ces observations, tout en relevant l'importance du phénomène qui m'avait occupé [3], se propose de réfuter la théorie que j'en avais donnée; il conteste

[1] Ce Mémoire a été également publié, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XX, p. 246, etc.

[2] Dans le cours de cette Réponse, j'indiquerai mon Mémoire par la lettre M et les observations de M. Longchamp par la lettre O.

[3] O. p. 194.

les sulfureuses, M. Longchamp cite le beau travail de Fourcroy sur les eaux d'Enghien, et il admet que cette source ne laisse point dégager d'azote, sans autre motif que le silence de cet habile observateur, qui n'eût pas manqué de noter le phénomène s'il eût existé [1].

Je suis tout-à-fait désintéressé à ce que l'eau d'Enghien émette ou non du gaz azote, jusqu'à ce qu'il soit démontré qu'elle recèle un hydro-sulfate alcalin, ce qui est loin d'être établi dans l'analyse que l'on invoque; mais il m'est permis de douter que la preuve que l'on donne de la non existence du dégagement d'azote soit légitime.

J'avais eu soin d'énoncer, dans mon Mémoire, que si je n'avais pas recherché avec une sorte de persévérance le dégagement de gaz azote, j'aurais perdu les plus notables occasions de le constater. Je serais peu étonné que ce dégagement, fût-il réel à Enghien, eût été inaperçu si la source est d'un petit volume, si elle est défavorablement disposée pour la manifestation des bulles, et si elle n'est abordable qu'avec des conditions peu propres à faciliter l'observation des phénomènes locaux; or, si je m'en rapporte à la description des lieux, donnée par Fourcroy, je n'ai pas de peine à reconnaître que les circonstances étaient en effet peu propices. Qu'on lise ce qu'il dit (page 5 de son Analyse) du bâtiment abritant la source, et l'on

[1] O. p. 187.

verra s'il était facile d'apercevoir et de noter un dégagement bulleux se réalisant dans de faibles proportions, lors même qu'il eût existé.

Maintenant qu'on est averti, la chose vaudrait la peine d'être reprise. Les chimistes qui se trouveront près des sources sulfureuses mettront probablement quelque intérêt à vérifier quelles sont, parmi ces eaux, celles qui se prêtent à la manifestation du phénomène, d'autant que j'ai de fortes raisons de croire qu'on a eu tort d'envisager, aussi généralement qu'on l'a fait, les eaux sulfureuses comme tenant en dissolution du gaz acide hydrosulfurique, et que l'on y trouvera, bien plus fréquemment que l'on ne pense, des hydro-sulfates, ainsi que je l'énonçai, pages 121, 123, etc., de mon Mémoire, et comme le confirme en partie M. Lonchamp lui-même, pour les sulfureuses des Hautes-Pyrénées, page 188 de ses Observations.

Je dois même le dire, depuis qu'une étude suivie des eaux sulfureuses m'a fait connaître un si grand nombre de ces eaux qui cadraient si peu avec l'opinion la plus répandue sur leur nature, je n'ai pu me défendre de présumer que l'eau d'Enghien elle-même contient un hydrosulfate, en ayant égard à ces deux circonstances: que son odeur augmente sensiblement par l'addition des acides [1], suivant l'observation de M. Deyeux, et qu'elle conserve ses propriétés hé-

[1] *Anal. chimiq. de l'eau d'Enghien*, par Fourcroy, p. 21.

patiques après avoir été portée à l'ébullition, ainsi que Fourcroy l'a noté [1] (note II).

Je ne m'étais point contenté, dans mon Mémoire, de faire connaître la nature du gaz que les eaux sulfureuses que j'avais étudiées laissent dégager spontanément. J'avais de plus signalé comme étant de l'azote pur celui qu'elles donnent par leur ébullition. Une chose m'avait *surpris* dans ce résultat, c'était de n'avoir pas trouvé à côté de l'azote du gaz acide carbonique et du gaz acide hydrosulfurique, *d'autant*, disais-je, *que je retrouvais constamment dans ces eaux un sous-carbonate et un hydro-sulfate*. La surprise dont je parle faisait allusion à un grand nombre d'analyses qu'on dit avoir faites des eaux sulfureuses des Hautes et Basses-Pyrénées [2], constamment présentées comme donnant par la distillation *du gaz acide carbonique et du gaz hydrogène sulfuré*. Que M. Longchamp, qui a examiné à son tour ces mêmes eaux, traite un peu cavalièrement les analyses dont il s'agit, il peut en avoir le droit [3]; quant à moi, je n'avais guère que celui de faire ressortir une différence qui me paraissait remarquable, et de suspecter tacitement l'exactitude des résultats qui contrastaient si fort, pour des eaux d'une même chaîne de

[1] *L. C.*, p. 41.

[2] Poumier, *Analyse et propriétés médic. des eaux min. et therm.* des Hautes et Basses-Pyrénées. *Passim.*

[3] O. p. 188.

montagnes, avec ceux que j'avais mis tous mes soins à bien constater.

M. Longchamp n'insiste sur cet article que pour jeter du doute sur l'exactitude de mon assertion relative à l'existence du sous-carbonate de soude dans ces eaux, et faire prévaloir l'existence de la soude à l'état caustique ainsi qu'il dit l'avoir reconnu [1]. M. Longchamp doit avoir de bonnes raisons pour le penser ainsi; quant à celles que j'ai eues pour indiquer un sous-carbonate, je me contente dans ce moment de citer la suivante:

Je remplissais d'eaux sulfureuses un matras que je liais par un tube recourbé avec un flacon tenant de l'eau de baryte. A l'ouverture du matras j'avais également disposé un tube en S dans le but de pouvoir introduire, par cette voie dans l'appareil, de l'acide sulfurique, quand je le jugerais convenable. Je portais alors le liquide à l'ébullition: tant que l'addition d'acide n'avait pas lieu, je n'apercevais le dégagement d'aucun gaz troublant l'eau de baryte; mais aussitôt que j'introduisais l'acide, un dégagement gazeux se manifestait; l'eau de baryte était abondamment précipitée; après quoi je retrouvais dans le précipité une combinaison d'acide carbonique, et dans le liquide environnant un hydro-sulfate de baryte. N'est-ce pas une preuve péremptoire que les eaux que j'avais examinées recélaient un sous-carbonate? Si celles

[1] O. p. 188.

qui établissent pour M. Longchamp l'existence de la soude caustique sont de la même force, je ne crois pas que les chimistes puissent hésiter à envisager les deux faits comme rigoureusement démontrés (note III).

Jusque-là ce ne sont guère que des préliminaires qui intéressent faiblement la théorie que j'avais exposée dans mon Mémoire sur le dégagement du gaz azote du sein des eaux sulfureuses : c'est ici surtout que commencent sérieusement les objections élevées contre elle par M. Longchamp qui l'attaque soit par le raisonnement, soit par des faits; voyons s'il est possible de la justifier.

Les faits que j'avais observés m'avaient amené à reconnaître que la quantité d'air que les eaux naturelles tiennent habituellement en dissolution, se renouvelle, dans les eaux sulfureuses, pendant leur trajet souterrain. On sait que les eaux les plus aérées ne recèlent que de faibles proportions d'air atmosphérique[1]; celles qui dans les entrailles de la terre se sont transformées en sulfureuses, auraient bientôt perdu cette quantité primitive d'air, par suite de la réaction que j'ai signalée; et dès-lors, cette réaction destructive du principe sulfu-

[1] Celles que j'ai examinées sur les Pyrénées, m'ont régulièrement offert, sur 144 pouces cubes de liquide, 4 pouces cubes d'air, c'est-à-dire le trente-sixième; précisément dans le rapport signalé par MM. de Humboldt et Provençal pour les eaux de la Seine.

reux s'arrêterait promptement si l'eau ne pouvait reprendre dans l'intérieur même de la terre de nouvelles proportions de ce fluide : or si elle en reprend effectivement, ce ne peut être qu'autant qu'elle peut renouveler son contact avec l'air dans son cours souterrain. J'étais donc en droit de supposer des *courans d'air* à travers les canaux des eaux sulfureuses, et je conçois d'autant moins que cette idée répugne à M. Longchamp, qu'il m'en fournit lui-même une preuve dans son observation sur la source Bruzaut à Cauterets [1].

Quant à moi, voyant aux bains d'Arles que la source Manjolet était sulfureuse, et que les grandes sources ne l'étaient pas sensiblement; entraîné cependant par les probabilités d'une origine commune, je fus porté à croire que ces dernières avaient cessé d'être sulfureuses, et que peut-être leur trouverais-je ce caractère, si je pouvais les mettre à découvert à une certaine distance du point d'émergence... Toutes ces conjectures furent confirmées. J'allai chercher l'eau de la grande source sur un point de la montagne où elle était accessible; l'azote s'y dégageait en abondance; je la distillai, elle me donna de l'azote et resta encore très-sulfureuse. N'avais-je pas à tirer cette conséquence que l'air qu'elle tenait dans cette partie de son cours était loin de suffire pour la complète destruction du principe sulfureux? Et puisque ce

[1] O. p. 193.

principe ne se représentait plus au point d'émergence, il fallait bien que l'eau eût repris du nouvel air dans cette partie de son cours. C'est là toute l'acception que j'ai entendu donner à l'expression de *courant d'air*, dont je me suis servi pour représenter comme un fait démontré, pour les parties accessibles des sources, que malgré que les sulfureuses perdent leur quantité d'air originelle, elles en reprennent des quantités nouvelles dans leur cours souterrain, ce qui ne saurait avoir lieu sans l'accès de l'air (note IV.)

Aux bains d'Escaldas l'azote s'échappe en bouillonnemens très-actifs, et l'eau d'une température de +34° R. ne laisse pas d'être fortement sulfureuse; eh bien! je retrouvai sur le penchant opposé de la même montagne, environ à une lieue de distance, au hameau de Quez, une source sulfureuse que sa direction, son identité de nature, et la température qui n'était plus que de 10°, présentaient comme une dérivation des eaux d'Escaldas; cependant elle dégageait encore de l'azote et se montrait encore sulfureuse quoiqu'à un moindre degré. Peut-on croire que l'azote qu'elle manifestait, provenait toujours de l'air pris originellement en dissolution par l'eau malgré la continuité de réaction qu'il faut admettre dans tout le trajet? N'est-il pas bien plus probable que de nouvelles quantités d'air s'introduisaient dans l'eau à mesure que les premières s'épuisaient par le dégagement d'azote et le transport de l'oxigène sur le principe

sulfureux? Qu'on veuille bien ne pas perdre de vue que ces eaux sulfureuses sont des eaux profondes, peu dépendantes des variations atmosphériques, reçues par conséquent depuis long-temps dans les entrailles du globe, et pouvant dès-lors avoir été depuis long-temps exposées à l'influence des causes signalées de la destruction de l'air tenu en dissolution ; ne sera-t-on pas amené à penser que la petite quantité d'air que les eaux avaient primitivement puisée dans l'atmosphère a dû disparaître depuis long-temps, et conséquemment qu'elle a pu se renouveler dans l'intérieur même de la terre ?

Maintenant, voit-on dans ce que je viens de dire, et qui n'est que le développement de ce que j'ai énoncé dans mon Mémoire, qu'on doive tirer comme conséquence : *que toutes les sources minérales ou autres devraient dégager de l'azote au point où elles sourdent, et attendu qu'il n'en est pas ainsi, que ma théorie explique un cas sur mille, tout en étant contraire aux neuf cent quatre-vingt-dix-neuf autres* [1] ? C'est pourtant l'objection de M. Longchamp qui n'a pas vu que la faculté de dissoudre de l'air étant très-bornée dans l'eau, ce liquide ne peut en prendre des quantités nouvelles qu'autant qu'il a perdu les premières ; que l'azote ne se montrant à nu dans les eaux sulfureuses qu'à cause que l'oxigène se

[1] O. p. 190.

porte sur le principe caractéristique de ces eaux, on ne doit s'attendre à retrouver ce dégagement d'azote, que dans les eaux qui entraîneraient en dissolution avec l'air, des matériaux capables d'enlever l'oxigène et de se combiner avec lui [1]; qu'enfin il n'est nullement nécessaire pour que l'interprétation que j'ai donnée de l'émission de l'azote du sein des eaux sulfureuses, soit exacte, *que toutes les eaux naturelles émettent de l'azote,* ce qui n'a aucun rapport avec les faits que j'ai établis (note V.)

M. Longchamp m'oppose encore, comme une objection dont je sentirais toute la force si la citation était exacte, que j'ai retiré des eaux sulfureuses un peu moins de $\frac{1}{100}$ de leur volume d'oxigène, et que *ma théorie suppose que cette petite quantité d'oxigène a pu rester en présence des matériaux sulfureux sans se combiner avec eux, malgré la compression et autres causes qui ten-*

[1] On voit aisément, par la lecture de mon Mémoire, que si, à propos du dégagement de l'azote du sein des eaux sulfureuses, je rapproche les faits que j'avais également observés du dégagement de l'azote du sein de quelques eaux acidules, je ne prétends nullement que l'interprétation que j'ai donnée au sujet des sulfureuses, soit applicable, au même degré, aux acidules; dans ce dernier cas, on ne voit pas, comme dans l'autre, la cause de l'absorption de l'oxigène. Cependant, la ressemblance des effets est tellement frappante, qu'elle a dû me suggérer le rapprochement avec les restrictions dont j'ai fait mention. (*Voy.* mon quatrième Mémoire, p. 24.)

draient à favoriser cette combinaison [1]. Il faut que je me sois bien mal expliqué ou que j'aie été bien mal entendu, car j'ai déduit toute l'interprétation du phénomène, de la réaction *continue et progressive* que les matériaux sulfureux exercent sur l'air tenu en dissolution dans l'eau. Loin d'affirmer que la petite proportion d'oxigène que ces eaux fournissaient, lorsqu'elles étaient distillées à l'aide de certaines précautions, avait résisté à l'action attractive du principe sulfureux, je me suis attaché à faire ressortir, pages 126 et 127 de mon Mémoire, que cette proportion d'oxigène doit varier à chaque instant par les progrès naturels de cette réaction; qu'ainsi je n'avais nul besoin d'en rechercher eudiométriquement l'évaluation exacte; qu'il me suffisait de démontrer qu'à tous les instans cet air, retiré de l'eau sulfureuse, retenait moins de 0,32 d'oxigène qui est le rapport ordinaire dans lequel les eaux les plus aérées le contiennent, pourvu qu'on ait soin de dénaturer le principe sulfureux par un sel de plomb, avant de procéder à la distillation : c'est que je reconnaissais cette succession de molécules d'air passant en dissolution dans l'eau à mesure que le changement énoncé s'opère dans celle-ci. M. Longchamp n'a pas eu assez égard à l'avidité avec laquelle l'eau qui a été privée d'une portion plus ou moins grande de son air, en reprend de nouveau dans les limites de

[1] O. p. 190.

ses affinités; c'est cependant le fait fondamental.

Ce chimiste ne pouvait combattre les conséquences que j'avais déduites des faits observés, qu'en repoussant ces faits eux-mêmes. Ainsi, j'avais établi que ces mêmes eaux sulfureuses qui, soumises à l'ébullition, donnent du gaz azote sans oxigène, fournissent du gaz azote mêlé de petites proportions d'oxigène, lorsqu'on les fait bouillir après avoir éliminé le principe sulfureux à l'aide d'un sel de plomb. M. Longchamp a bien senti que tout dépendait de la vérité de cette expérience, contre laquelle il s'élève par trois sortes de considérations. La première, en imputant à erreur ce que j'en dis [1]; la seconde, en contestant que la chaleur appliquée aux eaux sulfureuses puisse faciliter l'union de l'oxigène et du principe sulfureux [2]; la troisième en opposant ses propres expériences aux miennes [3].

J'avais prévenu, dans mon Mémoire [4], que chacune des diverses expériences que j'invoquais avait été répétée un certain nombre de fois. Il eût été bien surprenant qu'opérant sur trois pouces cubes de gaz, dont l'oxigène faisait environ le sixième, j'eusse régulièrement constaté sa présence s'il n'eût pas existé. Il faudrait être bien étranger aux ma-

[1] O. p. 193.
[2] O. p. 191.
[3] O. p. 192.
[4] M. p. 124.

nœuvres eudiométriques pour commettre de pareilles erreurs.... A cette première imputation, je ne puis donc répondre qu'en répétant que j'avais observé le phénomène un grand nombre de fois, et pris toutes les précautions dont j'étais capable pour éviter l'illusion.... M. Longchamp pourra lui-même infirmer ou confirmer de tels résultats, lorsqu'il se retrouvera auprès de quelque source sulfureuse.

Mais M. Longchamp avait sous la main, même à la capitale, un moyen facile d'éclaircir l'influence que peut exercer la chaleur pour faciliter ou contrarier le transport de l'oxigène sur le principe sulfureux; c'était d'en appeler à l'expérience. La théorie lui paraît trop fortement prononcée sur le fait que j'avais établi, pour qu'il l'accueille. *Cette manière*, dit-il, *d'envisager les causes de la combinaison des corps gazeux est toute particulière à M. Anglada, et je doute que, dans l'état actuel de la science, aucun chimiste soit porté à l'adopter* [1]. Peut-être me serait-il facile de prouver que cette manière d'envisager les combinaisons des corps gazeux, n'est pas aussi étrangère qu'il le suppose aux chimistes qui font le plus autorité; mais ce serait une discussion dont je n'ai nul besoin. J'ai mieux que cela à mettre en œuvre actuellement : la théorie me fût-elle défavorable, si les faits étaient pour moi, il faudrait bien que

[1] O. p. 191.

la théorie prit son parti. Or les faits déposent hautement en ma faveur : je devais les utiliser dans un autre Mémoire, je vais m'en servir aujourd'hui.

J'ai recherché, par l'expérience, ce que devenait l'air tenu en dissolution dans l'eau commune, lorsque, par l'addition d'une quantité déterminée d'hydro-sulfate de soude, je l'avais transformée en eau sulfureuse, selon que je faisais durer l'action plus ou moins long-temps ou qu'elle se réalisait à une température plus ou moins élevée.

L'eau que j'employais tenait, dans son état naturel, un air riche de 32,35 d'oxigène sur cent, terme moyen de plusieurs expériences d'ailleurs très-voisines par leurs résultats.

L'hydro-sulfate de soude que j'utilisais, avait été préparé récemment, était légèrement humide et ne donnait pas sensiblement de précipité par les acides. J'en introduisais ordinairement 0,3 gram. dans 140 pouces cubes d'eau. La réaction s'exerçait parfaitement à l'abri du contact de l'air extérieur. J'arrêtais sa durée par l'addition d'un peu d'acétate de plomb qui détruisait ce qui pouvait rester d'hydro-sulfate encore indécomposé, et je soumettais aussitôt à la distillation en me servant de l'appareil que j'ai décrit dans mon Mémoire, et la soutenant, à chaque fois, pendant demi-heure. Il est évident que je devais obtenir un air d'autant moins riche en oxigène, que la réaction s'était exercée avec des circonstances de temps ou de

température plus favorables. Or, voici ce que l'expérience m'a offert :

Après avoir introduit 0,35 gramme d'hydro-sulfate de soude dans 140 pouces cubes d'eau, j'ai laissé réagir pendant quatorze heures à la température atmosphérique, et procédant à la distillation sans addition préalable d'acétate de plomb, j'ai obtenu de l'azote pur ; tout l'oxigène avait disparu et le liquide retenait encore un excès d'hydro-sulfate, ce dont je me suis assuré. Ce premier résultat est donc exactement le même que celui obtenu avec les eaux sulfureuses naturelles, lorsqu'elles étaient assez riches en principe sulfureux pour qu'il en restât encore après l'absorption de tout l'oxigène.

Lorsque j'ai voulu soumettre à l'épreuve la condition du temps, la température restant la même, j'ai diversement prolongé la réaction de l'oxigène et du principe sulfureux en l'arrêtant à volonté par l'acétate de plomb; chaque distillation m'a donné un air d'autant plus pauvre en oxigène que la réaction avait duré davantage.

Dans les expériences relatives à l'influence de la température, il n'y avait qu'elle de changé, le temps restait le même; j'interceptais toute réaction par le sel de plomb. L'air obtenu offrait régulièrement d'autant moins d'oxigène que la température était plus élevée.

Le tableau suivant représente ces deux derniers ordres de résultats.

Température durant la réaction.	Temps ou durée de la réaction.	Quantité d'oxigène sur cent parties d'air obtenu.
27°, 5 C.	Demi-heure. . .	26,59
Id.	Une heure. . .	24,62
Id.	Quatre heures. .	18,10
Id.	Vingt heures. . .	6,12
50	Demi-heure. . .	19,91
62,5	*Id.*	15,33
75	*Id.*	10,33
87,5	*Id.*	4,80

J'aurais pu pressentir les résultats généraux que j'ai obtenus en les déduisant des expériences et des observations que j'avais faites sur les eaux sulfureuses naturelles; mais je tenais à ne pas m'en rapporter à de simples probabilités; je sentais le prix d'expériences exécutées dans le laboratoire, avec des eaux sulfureuses artificielles et confirmant de tous points ce que l'étude des eaux naturelles m'avait fait apercevoir. Ces expériences peuvent être facilement répétées: si, après qu'elles l'auront été par d'autres chimistes, elles conduisent, comme je n'en doute pas, aux résultats généraux que je viens d'établir, il faudra bien en conclure, contre la théorie de M. Longchamp, entre autres choses, que l'oxigène de l'air dissous par l'eau se combine d'autant plus vite avec le principe sulfureux que cette réaction trouve à se réaliser avec le secours d'une plus haute température [1].

[1] Cette loi rend raison de certains faits relatifs aux eaux

Mon lecteur pourra juger maintenant si l'objection que M. Longchamp va puiser dans sa propre expérience est plus fondée que les précédentes.

Ce chimiste m'oppose en effet qu'après avoir fait bouillir pendant deux heures de l'eau de Baréges, dans un appareil fermé, elle continuait de précipiter les sels de plomb comme elle le faisait à la source. *Si l'expérience de M. Anglada*, ajoute-t-il, *était exacte, je n'aurais pas dû avoir ce résultat; car, suivant lui, la chaleur aurait dû faire porter l'oxigène qu'il admet dans les eaux sulfureuses sur le soufre, et celui-ci n'aurait plus été dénoté par le plomb* [1].

M. Longchamp aurait dû voir que si l'eau sulfureuse contient plus de principe sulfureux que n'en peut dénaturer l'oxigène de l'air en dissolution, cet oxigène aura bien pu produire son effet ordinaire sans que l'eau ait cessé pour cela d'être précipitable en noir par les sels de plomb. Seulement, le précipité noir devra être un peu moins abondant. Or cette circonstance a été précisément

sulfureuses. Elle m'explique, par exemple, pourquoi la petite source de Manjolet, aux bains d'Arles, se montre décidément sulfureuse, quoiqu'on ne lui trouve qu'une température de 43° C au lieu que la grande source, qui élève le thermomètre à 61° C, ne l'est plus sensiblement à son point d'émergence. La première ne paraît devoir cet avantage qu'à son plus rapide refroidissement.

[1] O. p. 192.

notée par M. Longchamp lui-même [1], et c'est de l'eau de Barèges qu'il était question, c'est-à-dire de l'eau que M. Longchamp présente comme la plus sulfureuse des Hautes-Pyrénées [2] (note VI.)

Je crois avoir suivi M. Longchamp dans toutes les objections auxquelles il semblait attacher quelque importance ; je crois avoir rempli la tâche que je m'étais imposée en abordant cette discussion ; je ne pense pas que la théorie que j'avais émise dans mon Mémoire sur le dégagement du gaz azote du sein des eaux sulfureuses, y ait perdu : si elle avait gagné en force ou en clarté par les éclaircissemens dans lesquels je suis entré, j'en aurais obligation à M. Longchamp qui m'en aurait fourni l'occasion. En tout cela, je me sens complètement dégagé des intérêts d'auteur ; je ne vois que ceux de la science, et je ne suis pas plus disposé qu'un autre à me contenter de placages.

En me livrant à l'investigation de quelques phénomènes des eaux sulfureuses, j'ai évité, aussi attentivement qu'il m'a été possible, d'introduire des hypothèses dans une matière qui n'en est que trop surchargée ; j'ai tâché de rendre raison d'un fait important à l'aide de faits abordables par l'expérience, ou aisément appréciables dans la nature. J'aime à croire en avoir donné une preuve dans ce premier travail, et j'espère que les chimistes re-

[1] O. p. 192.
[2] O. *Ibid.*

trouveront ces mêmes dispositions dans la suite de mes recherches dont la publication n'est retardée que par l'étendue des devoirs que m'impose l'enseignement.

Je me propose d'y établir, entre autres, les résultats suivans :

1°. Les eaux sulfureuses disséminées avec une extrême prodigalité, dans les Pyrénées orientales, ne doivent point leurs vertus à l'acide hydro-sulfurique libre, mais bien à un hydro-sulfate alcalin qui n'est pas sensiblement troublé par les acides.

2°. L'acide arsénieux est sans action apparente sur elles, à moins qu'on n'y ajoute un acide qui manifeste à l'instant la teinte jaune (les effets de ce réactif offrent des phénomènes dignes d'attention).

3°. Ces eaux, qui ne tiennent manifestement qu'un hydro-sulfate sans acide hydro-sulfurique libre, laissent dégager cependant à l'aide de leur ébullition certaines portions de cet acide; ce qui semble attester la conversion d'un hydro-sulfate en sous-hydro-sulfate, et ce qui a pu occasioner quelques méprises dans les cas où l'on a voulu déduire, de cette circonstance, que l'eau tenait de l'acide hydro-sulfurique libre.

4°. Malgré les preuves de l'existence d'un hydro-sulfate et de l'absence de l'acide hydro-sulfurique libre (du moins dans les rapports appréciables par nos réactifs), l'eau sulfureuse qu'on a in-

troduite dans un bocal, laisse constamment dégager, même après son refroidissement, du gaz acide hydro-sulfurique, ainsi qu'on peut le constater en plaçant à l'ouverture du bocal, hors du contact du liquide, un papier revêtu d'un empois dont un sel de plomb fait partie; ce dégagement continue jusqu'à ce que l'ingrédient sulfureux ait été épuisé par la réaction de l'air. Ce fait n'est pas sans fécondité; j'en ferai ressortir les conséquences.

5°. Quelle que soit la durée de la distillation à laquelle on soumet ces eaux, elles continuent d'être précipitées en noir par les sels de plomb ou d'argent, si elles sont plus chargées d'hydro-sulfate que ne peut en détruire l'air qui s'y trouve retenu en dissolution, ou l'action du calorique.

6°. Enfin l'hydro-sulfate alcalin y est constamment associé à un sous-carbonate également alcalin, ce qui fait que lors même que ces sulfureuses ont *dégénéré* dans leur cours souterrain, en perdant leur principe sulfureux, les sources restent encore douées d'une grande activité, mais d'un autre genre, etc.

Personne n'est plus pénétré que moi de l'importance qu'il y aurait à reprendre, avec une ardeur nouvelle, l'étude des eaux minérales qui me paraît comme stationnaire depuis trop long-temps. Elle offre sans doute de sérieuses difficultés, mais je suis persuadé que les chimistes qui ne se laisseraient point rebuter par elles seraient largement payés de leur persévérance. Les médecins doivent

aussi y coopérer. C'est pour rendre aux élèves de l'école de Montpellier cette tâche plus utilement abordable que j'ai consacré à la Faculté des sciences des cours entiers à l'art de connaître les eaux minérales. Si, par l'exemple ou le précepte, je parvenais à servir les intérêts d'une branche de recherches dont l'art de guérir a tant de motifs de désirer l'avancement, je m'en féliciterais très-particulièrement.

En répondant aux objections que mon Mémoire avait suggérées à M. Longchamp, je rends à ses intentions toute la justice qu'elles méritent; personne ne sera d'ailleurs plus empressé que moi à applaudir à ses travaux sur les eaux minérales. Le zèle qu'il y apporte et quelques recherches qui l'ont fait avantageusement connaître, garantissent d'avance ce que cette étude peut lui devoir. Moi-même j'en appelle à sa complaisance pour qu'il répète, de son côté, les expériences que j'ai exécutées. Ce n'est qu'avec le concours de travaux qui se contrôlent les uns les autres, qu'on peut espérer d'imprimer une impulsion solide à une étude dont les progrès sont si désirables.

APPENDICE

AUX DEUX MÉMOIRES PRÉCÉDENS

OU

NOTES

SUR DIVERS POINTS DE CES MÉMOIRES.

APPENDICE

AUX DEUX MÉMOIRES PRÉCÉDENS

OU

NOTES

SUR DIVERS POINTS DE CES MÉMOIRES.

(Note I, pag. 31.)

Depuis la publication de mon premier Mémoire, que je reproduis aujourd'hui comme le quatrième de la série, le dégagement du gaz azote du sein des eaux sulfureuses a été constaté dans un grand nombre de ces eaux et dans des contrées fort éloignées les unes des autres.

M. Longchamp a annoncé l'avoir reconnu aux sources sulfureuses des Hautes-Pyrénées. (*Annal. de chim. et de phys.*, tom. XIX, pag. 187.)

MM. Boussingault et Rivero l'ont signalé dans plusieurs sources thermales sulfureuses de la Cordillière de Vénézuéla. (*L. C.*, tom. XXIII, p. 273.)

Il a été aperçu par MM. Dispan et Magnes aux sources d'Ax, département de l'Arriége. (*Analyse des eaux min. d'Ax;* Toulouse, 1823, pag. 18.)

MM. Rivet, Fremy, etc., se sont assurés que ce dégagement avait également lieu aux sources sul-

fureuses d'*Enghien-Montmorency*. (*Rev. méd.*, tom. V, pag. 389.—*Journ. de Pharm.*, fév. 1825, pag. 61.)

Une extension aussi imposante d'observations analogues tend à établir, de plus en plus, ce dégagement de gaz azote comme une attribution commune des eaux sulfureuses. Elle fortifie d'autant le sentiment que j'avais été amené à émettre sur ce point.

L'on sera bientôt moins intéressé à étendre le nombre des faits du même ordre qu'à faire ressortir les exceptions s'il s'en présentait : c'est-à-dire qu'il s'agira surtout, dans l'examen des eaux sulfureuses, de vérifier si elles donnent lieu à un dégagement gazeux et si les gaz émis ne seraient point dépourvus d'azote.

(Note II, pag. 34.)

Mes pressentimens sur la nature du principe sulfureux des eaux d'Enghien ont été pleinement justifiés par divers observateurs depuis que j'ai publié mon premier Mémoire dans les Annales de chimie et de physique.

Non-seulement ils y ont signalé l'existence d'hydro-sulfates, mais encore un dégagement de gaz azote et la présence d'une matière végéto-animale qui, se montrant sous forme de flocons légers blanchâtres, paraît se rapprocher singulièrement de cette substance pseudo-organique que j'ai retrouvée dans toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées-

Orientales, mais uniquement dans ces eaux sulfureuses, et dont je me suis spécialement occupé dans mon premier volume sous le nom de Glairine.

(Voy. *Anal. d'une nouvelle source d'Enghien* nommée Fontaine de la Pècherie, par M. Rivet, *Rev. méd.*, tom. V, pag. 389. — *Anal. de la source Cotte*, par M. Henry fils, 1823; *Journ. de Pharm.*, tom. IX, pag 491. — *Anal. de deux sources de la Pécherie à Enghien*, par M. Fremy, *Journ. de Pharm.*, tom. IX, pag. 61. — *Anal. de l'eau sulfureuse d'Enghien*, par M. Longchamp, 1826.)

(Note III, pag. 36.)

Les expériences qu'il m'a été permis de tenter depuis lors sur les eaux de Baréges, de Cauterets, de Saint-Sauveur et de Bagnères de Luchon, ont dissipé à cet égard toute espèce d'indécision. J'en ai consigné les résultats dans mon troisième Mémoire qui fait partie du premier volume.

Elles attestent que ces eaux ne diffèrent nullement, sous le rapport de la manière d'être de l'alcali, des eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales; que ce n'est point à l'état caustique que l'alcali s'y trouve, ainsi que M. Longchamp avait été induit à le prétendre, mais bien sous forme de carbonate.

Les proportions d'acide carbonique obtenues de chacune de ces eaux ont permis de déterminer les quantités de carbonate de soude qu'elles contiennent respectivement. Ces quantités sont consignées

dans le tableau suivant et disposées dans l'ordre de richesse décroissante.

Tableau des proportions de carbonate de soude que contiennent certaines eaux sulfureuses des Pyrénées par 1,000 *centimètres cubes.*

Désignation des sources.	Quantité de carbonate de soude.
Bagnères de Luchon, source de la Grotte.	0, gram. 166
source de la Reine.	0, 140
Baréges.	0, 129
Cauterets.	0, 093
Saint-Sauveur.	0, 090

(Note IV, pag. 38.)

Je n'avais pas été suffisamment compris, lorsque, dans mon Mémoire *sur le dégagement de l'azote du sein des eaux sulfureuses*, je m'étais servi de l'expression de *Courans d'air souterrains*. J'aurais dû développer davantage l'idée que j'y attachais ; elle me parut alors et me paraît encore aujourd'hui la simple expression d'un fait incontestable. J'ose espérer que l'explication que j'en ai donnée dans ma réponse à M. Longchamp (5e Mémoire) aura paru suffisante à ceux qui m'auront lu avec quelque attention. S'il pouvait rester encore quelques doutes, dans l'esprit de certains lecteurs,

je me flatte que les éclaircissemens que je vais ajouter les dissiperaient pleinement.

Suivant Valmont de Bomare, « les mineurs an-» glais auraient fait la remarque que, partout » où l'on trouve de l'eau sous terre, on y trouve » aussi de l'air, tandis que au contraire quand » l'eau manque, on ne trouve plus d'air à res-» pirer et les lumières s'éteignent. » (*Dict. d'Hist. nat.*, art. *Fontaine.*) Ce fait et quelques autres du même ordre tendraient à prouver qu'en effet l'air trouve quelque accès dans les cavités souterraines à travers les canaux qui y conduisent les eaux, et que c'est en partie par ce moyen qu'il s'y renouvelle.

Ce que l'expérience témoigne semblerait pouvoir être établi, au besoin, par le simple raisonnement.

Les canaux souterrains qui livrent passage aux eaux des sources ne sauraient être supposés remplis en entier par les eaux qui les parcourent, attendu que le volume des eaux que ces sources fournissent peut varier suivant les saisons. N'est-il pas évident d'après cela que la partie de ces canaux que l'eau n'occupera point, sera occupée par l'air atmosphérique ?

J'ai précisément employé l'expression de *Courans d'air* pour représenter comme un fait, que les eaux de nos sources se trouvent en contact avec l'air dans une partie plus ou moins étendue de leur cours souterrain; de manière que si,

par quelque cause particulière, elles venaient à perdre cette portion d'air que les eaux pluviales tiennent en dissolution quand elles pénètrent dans les entrailles de la terre, elles pourraient en reprendre des quantités nouvelles, dans les limites de l'affinité naturelle de l'eau pour l'air aux diverses températures de ces eaux.

Peut-être cet accès de l'air dans les sources n'est-il efficace que dans cette partie de leur cours où elles se rapprochent de leurs bouillons et d'autant plus que leurs eaux sont plus voisines du point de sortie. C'était pour éviter toute discussion sur la direction de ces voies d'accès, que j'avais cru pouvoir représenter, sous le nom de *Courans d'air*, cette succession de molécules d'air qui s'introduisent dans certaines eaux à mesure qu'elles perdent celui qu'elles tenaient précédemment.

Dans une note dont les savans rédacteurs des *Annales de chimie et de physique* ont accompagné les observations que mon quatrième Mémoire avait suggérées à M. Longchamp, ils s'expriment ainsi : « Si les objections de M. Longchamp ne portaient » que sur les courans d'air intérieurs, il serait fa» cile d'y répondre. Les courans, en effet, ne » sont pas nécessaires à la théorie de M. Anglada, » puisque les eaux de pluie contiennent de l'air en » dissolution, et que ces eaux sont l'aliment na» turel des réservoirs souterrains (*Ann. de chim.* » *et de phys.*, tom. XIX, pag. 189.) » Mais ils n'ont pas assez vu, ce me semble, que les faits

que j'invoquais ne pouvaient pas être convenablement interprétés dans la supposition où l'on n'admettrait, dans les eaux, que la quantité primitive d'air avec laquelle les eaux pluviales ont pénétré dans les entrailles de la terre; qu'il fallait nécessairement reconnaître que cette quantité originelle était insuffisante pour rendre raison de la destruction du principe sulfureux, telle que l'observation la donne; qu'on était ainsi irrésistiblement amené à admettre qu'à mesure que cette première quantité d'air a été épuisée, l'eau sulfureuse a pu en reprendre des quantités nouvelles, dans son cours souterrain, et que c'était parce qu'elle en reprend manifestement que j'avais parlé de courans d'air intérieurs.

Le fait fondamental qu'il s'agissait d'expliquer était le suivant:

Si l'on parvient à mettre à découvert un courant d'eau sulfureuse sur un point un peu éloigné du bouillon de la source, et qu'on fasse bouillir cette eau, à l'abri de l'air, on en retire du gaz azote pur, une portion du principe sulfureux a été dénaturée, tout l'oxigène qu'elle pouvait recéler a disparu, et cependant l'eau se montre encore, après l'ébullition, décidément sulfureuse. Mais si l'on soumet à la même épreuve l'eau puisée au bouillon de la source, il arrive souvent que tout le principe sulfureux s'efface, et qu'on obtient même de l'azote encore mêlé d'un peu d'oxigène.

Ces deux faits rapprochés ne conduisent-ils pas

irrésistiblement à cette induction : que puisque le principe sulfureux a résisté *en très-grande partie* à la première épreuve, c'est que l'eau ne tenait pas, sur ce point, assez d'air pour le dénaturer complètement ; et si, quelques mètres plus loin, tout le principe sulfureux a pu disparaître, n'est-ce pas que l'eau avait pu fournir de plus grandes quantités d'oxigène? N'est-ce pas qu'elle aurait dû reprendre, dans ce trajet, de nouvelles quantités d'air ?

Il doit être bien entendu qu'on ne peut faire subir ce genre d'épreuve qu'aux eaux dont le principe sulfureux est doué d'une fixité suffisante pour le faire résister à l'ébullition, ainsi qu'il arrive à celles qui contiennent un hydro-sulfate alcalin, comme on l'observe pour toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales et ce qui s'étend probablement à toutes celles du reste de la chaîne.

L'on ne saurait douter que la destruction du principe caractéristique des eaux sulfureuses ne soit progressive, durant le trajet souterrain de ces eaux, attendu que, sur tous les points accessibles de ce trajet, l'on voit se dégager des bulles de gaz azote et que ce dégagement est évidemment un produit de cette réaction.

Si cette destruction du principe sulfureux se bornait à être l'ouvrage de la portion d'air que les eaux pluviales ont amené en dissolution, elle resterait manifestement dans des limites beaucoup plus étroites que celles que suggère l'observation.

Ainsi, l'air que l'eau prend en dissolution ne fait

que le trente-sixième du volume, et cet air est composé de 32/100 d'oxigène; d'où l'oxigène ne forme que le cent douzième du volume de l'eau; si, partant de ces données, on recherche maintenant quelle est la quantité de principe sulfureux que cette quantité primitive d'oxigène pourrait détruire, on arrive aux résultats suivans :

En admettant que le principe sulfureux de ces eaux consiste en acide hydro-sulfurique, et que l'oxigène, se bornant à former de l'eau avec l'hydrogène, laisse précipiter le soufre, la portion de cet acide décomposée n'égalerait que 1/56 du volume de l'eau. Elle se réduira même à 1/394 de ce volume, si l'oxigène est conçu comme se portant à la fois sur l'hydrogène, pour former de l'eau, et sur le soufre, pour le transformer en acide sulfurique. Dans tous les cas, la quantité d'oxigène supposée est insuffisante de beaucoup pour représenter, d'une manière approximative, les changemens que subissent les eaux sulfureuses, même dans les portions accessibles de leur trajet souterrain. L'évaluation que j'en ai faite sur les eaux des bains d'Arles pourrait, au besoin, en fournir un exemple.

Cette source sulfureuse ayant été mise à découvert, à environ cinquante mètres de l'établissement, je trouvai l'hydro-sulfate de soude dans le rapport de 0,0944 gram. par 70 pouces cubes de liquide, et cependant la source chaude située devant l'établissement qui a une même origine, et

qui n'est guère qu'à 100 mètres du premier point, n'offre plus rien de sulfureux. Toute cette quantité d'hydro-sulfate a donc disparu dans le trajet; ce qui n'eût pu avoir lieu si sa destruction n'avait été que l'ouvrage de l'oxigène tenu en dissolution par l'eau pluviale, lors même que cette quantité s'y fût encore trouvée dans son intégrité, car cette proportion n'eût été capable de détruire, dans toute la durée du cours souterrain de ces eaux, que 0,012 gram. du même sel par litre d'eau sulfureuse. Si ces limites ont été dépassées, ne faut-il pas que de nouvelles quantités d'air aient été absorbées pour produire tout cet effet? Et si cette absorption se reproduit sans cesse, ne faut-il pas aussi que la masse d'air qui s'y prête se renouvelle?

(Note V, pag. 40.)

Les eaux sulfureuses ne sont pas les seules où l'on ait continué d'observer le dégagement de gaz azote, depuis la publication de mon quatrième Mémoire. Ce phénomène a été également signalé dans un grand nombre d'eaux minérales non sulfureuses, acidules ou autres.

Les sources thermales de Cannea près de Trinquemalle, dans l'île de Ceylan, ont offert à M. John Davy une émission abondante de gaz azote presque pur, *mêlé à peine d'acide carbonique et d'air commun.* (*Annales de chim. et de phys.*, tom. XXIII, p. 271.)

Le docteur Ure a signalé un dégagement abondant d'azote, presque pur, aux eaux thermales de Leuch, dans le Valais, auxquelles il n'a reconnu aucun caractère sulfureux, quoique d'autres chimistes les eussent rangées parmi les eaux sulfureuses. (*Bibl. univ.*, tom. XVIII, p. 318.)

Non loin des sources thermales décidément sulfureuses de *Mariara* et de *las Trincheras*, dans la cordillière de Vénézuela, qui avaient présenté à MM. Boussingault et Rivéro, du gaz azote s'échappant en bulles abondantes, ces chimistes ont aperçu le même dégagement à la source d'Onoto qui n'a rien de sulfureux. (*Ann. de ch. et de ph.*, tom. XXIII, p. 273.)

Suivant l'observation de M. Berzelius, les eaux de Carlsbad laissent dégager de l'acide carbonique tenant une petite quantité d'azote pur. (*Ann. de ch. et de ph.*, tom. XXIII, p. 368.)

Je lis enfin, dans le *Précis sur les eaux minérales* de M. Alibert (pag. 33), que M. Longchamp a vu l'azote se dégager, tantôt pur, tantôt mélangé, des eaux thermales de Bourbon-l'Archambault, de Néris, de Bourbonne-les-Bains, de Luxeuil et de Plombières.

Dans son Analyse des eaux de Vichy, ce chimiste a bien trouvé l'acide carbonique associé à un quarantième d'azote, ou d'air atmosphérique; mais il n'ose assurer que cet air n'eût pas été introduit pendant la manipulation, quoique ses propres observations sur le gaz des sources de Bourbon-l'Ar-

chambault, Néris, etc., rendent très-probable que l'azote pur ou faiblement oxigéné, se présente également aux eaux de Vichy, etc. (*Loc. cit.*, p. 19.)

L'on ne saurait trop multiplier les observations de ce genre, si l'on veut parvenir à signaler un jour, d'une manière satisfaisante, les véritables causes du dégagement du gaz azote du sein des eaux non sulfureuses, comme je crois les avoir déterminées, le premier, pour les eaux sulfureuses dont je me suis occupé.

Je ne saurais trop répéter que l'azote que fournissent les eaux minérales, provenant généralement de la décomposition de cette portion d'air que l'eau prend en dissolution et dont elle est si avide (décomposition qui peut être l'ouvrage, soit de certaines matières que les eaux entraînent, soit de quelques substances qu'elles rencontreraient dans leur trajet souterrain), les causes de ce dégagement d'azote doivent varier suivant la nature des sources, et demandent à être envisagées dans leurs rapports avec les différences de leur nature comparée.

Quoique M. Longchamp ait prétendu, dans le cours de ses observations sur mon quatrième Mémoire, que *la cause du dégagement de l'azote, au griffon de certaines sources, reste encore à expliquer* (*Ann. de chim. et de phys.*, tom. XIX, pag. 193), je n'en persiste pas moins à croire que cela ne concerne plus les eaux sulfureuses, d'au-

tant qu'on peut imiter jusqu'à un certain point, par des expériences de laboratoire, ce qui se passe à cet égard dans les eaux de cet ordre. Cette assertion de M. Longchamp ne peut donc être accueillie, aujourd'hui, que dans ses relations avec les eaux non sulfureuses.

Si j'avais hasardé moi-même quelques conjectures sur les causes possibles du dégagement de l'azote, du milieu de certaines eaux non sulfureuses, c'est que j'y avais été comme entraîné par les observations que j'avais eu occasion de faire, dès 1809, sur les eaux acidules du département de l'Hérault, ainsi que par les analogies que je crus entrevoir entre elles et celles que m'avait permis de recueillir, en 1818 et 1819, l'étude des eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales.

Je crois pouvoir me contenter de replacer, sous les yeux de mon lecteur, le tableau des résultats que nous offrit, à M. Saint-Pierre et à moi, l'analyse des gaz qui s'échappent spontanément de certaines sources acidules, pour qu'il aperçoive jusqu'à quel point l'analogie autorisait l'essai de certaines conjectures.

De la nature des gaz qui s'échappent spontanément en bulles du sein de certaines sources acidules du département de l'Hérault.

Désignation des sources.	Nature des sources.	Nature des gaz qu'elles fournissent.
Avesnes.	Acidule saline froide.	Azote pur.
Balaruc.	Thermale acidule saline.	Azote. . . . . 0,335 Acide carbonique. 0,665
La Madelaine, près Villeneuve.	Acidule alcaline froide.	Azote. . . . . 3, 95 Oxigène . . . 1, 05 Acide carbonique. 75, 00
Boulidou, près Pérols.	Acidule froide.	Acide carbonique pur.

Il manquait à cette évaluation de rechercher quelle était la nature des gaz retenus en dissolution dans ces eaux et qu'on aurait dû obtenir par leur ébullition. C'est ce qu'on ne put tenter alors, n'ayant pas sur les lieux les facilités nécessaires. Mais en voyant l'azote se montrer tantôt pur, tantôt accompagné de proportions d'oxigène toujours bien inférieures à celles qui constituent l'air que l'eau prend en dissolution, il était, ce me semble, bien naturel de conjecturer que certaine matière, en contact avec ces eaux, pendant leur cours souterrain, avait dû se saisir en totalité ou seulement en partie, de l'oxigène de cet air, ce qui disposait l'azote, moins efficacement retenu, à s'échapper sous forme bulleuse. Or, comme dans les cas de ce

genre on retrouvait toujours de l'acide carbonique à côté de cet azote plus ou moins oxigéné, ne pouvait-on pas envisager, *comme possible*, qu'une partie de cet acide carbonique, que les eaux entraînent, avait été le produit du transport de cette portion d'oxigène, qui ne se représentait plus, sur quelque matière tenant et cédant du carbone?

Sans doute il pourrait très-bien se faire aussi que cet oxigène qui manque, se fût combiné avec quelque autre matière; qu'il eût servi, par exemple, à oxider un métal, à péroxider un oxide, à réagir sur un sulfure, etc., à travers les couches de la terre. C'est probablement dans l'impossibilité de pouvoir assigner la véritable cause de l'absorption souterraine de cet oxigène de l'air entraîné par les eaux, que l'illustre Berzelius, après avoir signalé du gaz azote pur s'échappant des eaux du Sprudel à Carlsbad, et voyant bien que cet azote provenait de l'air que les eaux pluviales avaient amené, se demandait : *Mais cet air atmosphérique, où peut-il être resté?* (*Ann. de ch. et de ph.*, tom. XXVIII, pag. 368.)

C'est principalement dans la difficulté de déterminer quelle peut être la substance qui, dans le cours souterrain des eaux minérales, se saisit de l'oxigène de l'air qu'entraînent en dissolution les eaux non sulfureuses, pour en laisser dégager l'azote, que me paraît consister la notable différence qu'il y a, à cet égard, dans l'état actuel de la science, entre ces eaux et les eaux vraiment

sulfureuses; car, pour ce qui concerne ces dernières, la cause de cette absorption ne me paraît plus pouvoir être méconnue.

A l'égard des eaux non sulfureuses, je conviens qu'on est encore réduit sur ce point à de simples hypothèses. Pour donner un peu de consistance aux conjectures qu'on pourra se permettre de hasarder, il faudra étudier comparativement un bon nombre de ces eaux non sulfureuses qui laissent dégager spontanément de l'azote, afin de constater s'il est une circonstance commune à toutes, qui puisse se prêter à telle ou telle interprétation. Peut-être même ne parviendra-t-on jamais, à ce sujet, qu'à des suppositions essentiellement vagues. Cela arriverait surtout si l'oxigène qui disparaît se fixait sur des matières non entraînées par les eaux. Les probabilités dont s'entourera une interprétation quelconque, seront en effet d'autant plus grandes, qu'on trouvera plus assidument dans ces eaux, tel produit qui, par sa nature, aura pu utiliser cet oxigène.

Jusqu'à présent du moins les circonstances dont s'accompagne le dégagement de l'azote, du sein des eaux non sulfureuses, n'offrent rien qui répugne à la conjecture que j'ai essayée sur ce phénomène, et sur les causes de la disparition de l'oxigène de l'air que ces eaux avaient tenu en dissolution, lorsque j'ai supposé, dans mon quatrième Mémoire, que cet oxigène servait peut-être à former, dans les entrailles de la terre, un peu d'acide

carbonique qui s'ajouterait, dans ce cas, à celui que les eaux acidules entraînent d'ailleurs.

En effet, dans toutes les observations que j'ai rappelées précédemment, l'azote se trouve presque toujours à côté de quantités plus ou moins étendues d'acide carbonique, même dans celles de Cannea, si dégagées d'autres matières étrangères.

Le savant M. de Humboldt a fait ressortir la propriété dont jouissent l'argile grise, les ardoises, les schistes primitifs, l'horneblende, la syénite, etc., de recéler du carbone et de pouvoir, par lui, décomposer l'air atmosphérique et former de l'acide carbonique (*Ann. de chim.*, tom. XXIX, pag. 130). Il a trouvé, dans ce mode d'action, les causes de ces moffètes formées d'azote et d'acide carbonique, qui rendent d'un si dangereux accès les galeries de certaines mines de sel gemme.

Ces observations sur l'existence du carbone dans certaines roches, observations que j'ai eu plusieurs occasions de vérifier dans les Pyrénées, ne rendent-elles pas éminemment probable que certaines eaux minérales acidules ou autres, qui parcourraient des couches de cette nature, pourraient donner lieu à un dégagement d'azote plus ou moins pur, par suite de la réaction que l'oxigène de l'air, entraîné en dissolution par l'eau, exercerait sur le carbone disséminé dans ces terrains, ce qui produirait de l'acide carbonique? On conçoit comment cette réaction se trouverait favorisée par le

concours de l'humidité et de la haute température des sources.

Il a été dit que la présence de quantités plus ou moins grandes d'acide carbonique, était une circonstance commune à presque toutes ces eaux non sulfureuses qui fournissent des bulles de gaz azote. La source d'Onoto, dans la cordillière de Vénézuela, semble, il est vrai, faire une exception; mais n'est-il pas vraisemblable que c'est là une eau sulfureuse dégénérée? C'est, du moins, ce que semble suggérer son voisinage de sources décidément sulfureuses et fournissant également de l'azote. J'ai fait connaître, dans un des Mémoires précédens, comment il pouvait se faire que certaines sources qui ont cessé d'être sulfureuses peu avant d'atteindre leur bouillon, donnent lieu à un dégagement de gaz azote.

Quoi qu'il en puisse être du plus ou moins de concordance de la conjecture que j'ai laissée entrevoir sur les causes du dégagement de l'azote du sein des eaux non sulfureuses, avec les faits jusqu'ici observés, il faut envisager d'une toute autre manière ce que j'ai dit du dégagement de l'azote du milieu des eaux sulfureuses; la doctrine que j'ai établie, à leur sujet, me paraissant reposer sur des faits susceptibles de démonstration. Je ne saurais trop insister sur la différence.

(Note VI, pag. 48.)

Je m'étais flatté qu'après les éclaircissemens que

j'ai fournis dans ce Mémoire, il ne resterait plus d'indécision sur la manière dont j'ai interprété la destruction progressive du principe caractéristique des eaux sulfureuses, ce qui est un point de doctrine capital de l'histoire de ces eaux. Il paraît que je n'ai pas été assez heureux pour ramener M. Longchamp à ce sentiment; j'en ai d'autant plus de regret que le suffrage de cet habile chimiste qui s'est si avantageusement occupé de l'étude des eaux minérales eût été pour moi du plus grand prix.

« J'ai combattu, dit M. Longchamp, l'opinion » qui tendrait à faire admettre la présence de » l'oxigène dans les eaux sulfureuses; car si l'as- » sertion était fondée, il faudrait en conclure que » ces eaux ne se décomposent point au contact de » l'air, ce que l'expérience dénie; elles y éprou- » vent, au contraire, une très-prompte décom- » position. » (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXII, » pag. 158.)

Si mon lecteur compare attentivement ce passage avec tout ce que j'ai écrit sur ce point de doctrine, soit dans mon quatrième Mémoire (publié le premier dans les Annales), soit dans ma réponse aux observations de M. Longchamp, il verra, je pense, que le sentiment que l'on m'attribue *diffère totalement* de celui que j'ai soutenu.

Loin de prétendre que les eaux sulfureuses ne se décomposent point au contact de l'air et que, dans leur cours souterrain, elles recèlent de l'oxigène

sans se décomposer, voici les divers résultats que je me suis efforcé d'établir comme fondemens de cette doctrine :

1°. Les eaux sulfureuses subissent, dans leur cours souterrain, une réaction *continue* de décomposition.

2°. Cette réaction, qui détruit de plus en plus le principe sulfureux, est l'ouvrage de l'air atmosphérique que les eaux tenaient primitivement en dissolution, ou qu'elles ont pu reprendre à mesure que la quantité primitive a été épuisée.

3°. Pendant que l'oxigène de cet air se porte sur le principe sulfureux, pour le dénaturer, l'azote, autre élément de l'air, se dégage sous forme gazeuse; dégagement que j'ai présenté comme un phénomène commun de nos eaux sulfureuses et qui l'est probablement de toutes.

4°. Dans les cas où les eaux sont peu riches en principe sulfureux, cette réaction destructive de ce principe qu'elles subissent dans les entrailles de la terre, peut avoir épuisé les matériaux sulfureux avant l'arrivée des eaux au bouillon des sources. Ces eaux qui n'offrent aucun caractère sulfureux à leur point d'émergence, quoiqu'elles fussent décidément sulfureuses dans une partie de leur cours souterrain, sont précisément celles que j'ai signalées sous la dénomination de *sulfureuses dégénérées* dont la considération n'est pas sans importance.

5°. Le gaz azote, que l'on obtient d'une eau sulfureuse, en la traitant par l'ébullition à l'abri du

contact de l'air, était associé dans l'eau à une certaine proportion d'oxigène qui s'est porté sur le principe sulfureux.

6°. Pour mettre en évidence l'existence de cet oxigène dans les eaux sulfureuses, il suffit de prévenir son transport sur le principe sulfureux en précipitant ce dernier par un sel de plomb ou d'argent et procédant, immédiatement après, à la distillation. Elle ne donne plus, alors, de l'azote pur, comme dans le premier cas; mais bien de l'azote associé à des proportions d'oxigène toujours moindres que celles qui existent dans les eaux communes. Ce résultat est de la vérification expérimentale la plus facile, et me paraît décisif dans la discussion dont il s'agit.

7°. La faculté que possèdent les eaux sulfureuses de reprendre de nouvelles quantités d'air, à mesure que celui qu'elles tenaient précédemment se dissipe (l'oxigène par son transport sur le principe sulfureux, l'azote par son émission sous forme gazeuse), est attestée par cette double épreuve que la même eau qui, puisée à une certaine distance avant d'atteindre le bouillon de la source, ne tient pas assez d'air pour détruire tout son principe sulfureux, ce que l'on vérifie à l'aide de la distillation, peut, cependant, n'offrir aucune trace de ce principe, quand elle est parvenue à son point d'émergence; ce qui ne saurait avoir lieu si elle n'avait acquis, dans ce trajet, de nouvelles quantités d'air et, partant, d'oxigène.

Ainsi, non-seulement je n'ai rien avancé d'où l'on pût déduire que les eaux sulfureures n'éprouvent point de décomposition à l'air (ce qui eût été en effet en opposition manifeste avec l'expérience la plus commune), mais j'ai prétendu, au contraire, que ce principe sulfureux n'est pas à l'abri de cette décomposition, même, pendant le trajet souterrain de ces eaux, et j'en ai fait dériver le dégagement du gaz azote du sein de ces sources.

Dans le sentiment que l'on m'oppose, non-seulement on ne dit pas ce qu'est devenu l'air que les eaux qui alimentent les sources recélaient bien certainement, lorsqu'elles ont pénétré dans les couches de la terre; mais encore, on n'assigne aucune cause au dégagement de cet azote qu'on voit sortir de toutes ces sources, et qui se rattache d'une manière si simple à la doctrine que j'ai établie.

M. Magnes énonce dans son *Analyse des eaux d'Ax* (pag. 18), que le gaz qu'il a recueilli à l'étuve des bains du Breil, était un mélange d'acide carbonique et d'air atmosphérique *désoxigéné en partie* par l'hydro-sulfure que ces eaux contiennent. Si ce fait était exact, il contribuerait à prouver, contre le sentiment de M. Longchamp, que les eaux sulfureuses ne sont pas absolument dépourvues d'oxigène; mais je dois avouer que les observations que j'ai eu tant d'occasions de faire sur la manière dont ces eaux se comportent à l'égard de l'air qu'elles recèlent, m'engagent à regarder le résultat indiqué par M. Magnes, comme

demandant à être revu de nouveau. Quoiqu'on puisse obtenir, en effet, des eaux sulfureuses, un air en partie désoxigéné, quand on les fait bouillir immédiatement après leur traitement par les sels de plomb ou d'argent, je n'ai jamais aperçu que l'azote se dégageant *naturellement*, retienne la moindre quantité d'oxigène; et l'on ne voit pas pourquoi celui-ci ne serait pas retenu ou absorbé par le principe sulfureux, tant que ce principe n'a pas été épuisé.

SIXIÈME MÉMOIRE.

DU PRINCIPE SULFUREUX

DES

EAUX MINÉRALES SULFUREUSES

DES

PYRÉNÉES-ORIENTALES.

SIXIÈME MÉMOIRE.

DU PRINCIPE SULFUREUX

DES

EAUX MINÉRALES SULFUREUSES

DES

PYRÉNÉES-ORIENTALES.

DE L'OBJET DE CE MÉMOIRE.

Lorsque j'entrepris l'étude des eaux minérales du département des Pyrénées-Orientales, je comptais que, dans ce grand nombre de sources sulfureuses qu'on y rencontre, j'aurais à constater non-seulement la présence de l'acide hydro-sulfurique libre, tel qu'on l'assigne communément aux eaux sulfureuses, mais encore certaines modifications de nature, en rapport avec cette diversité d'indications majeures pour lesquelles les médecins sont dans l'habitude de conseiller de préférence l'usage de telles ou telles de ces eaux, suivant les cas.

Ce calcul a été doublement déçu. D'un côté, le

caractère sulfureux de nos eaux m'a constamment paru se rattacher à la présence d'un hydro-sulfate alcalin, sans acide hydro-sulfurique libre; de l'autre, j'ai toujours retrouvé dans ces eaux, à très-peu près, les mêmes ingrédiens. Leur assortiment m'a paru d'une constance remarquable, bien propre à suggérer l'uniformité des conditions qui, dans les entrailles de la terre, président à l'élaboration de ces eaux. Du carbonate de soude, de la silice, une matière pseudo-organique à laquelle semble s'attacher un intérêt particulier, de très-petites portions d'hydro-chlorate et de sulfate de soude y forment familièrement le cortége de cet hydro-sulfate alcalin, auquel elles paraissent devoir la plus notable partie de leurs vertus.

Plus j'apercevais d'uniformité dans la constitution chimique de nos eaux, et de persévérance dans le concours de l'hydro-sulfate alcalin, comme fondement de leur caractère sulfureux, plus aussi je fus tenté de présumer que ce mode de composition devait être bien plus commun dans les eaux sulfureuses qu'on ne l'avait admis jusque-là, et qu'en revanche l'acide hydro-sulfurique libre devait s'y montrer bien plus rarement qu'on ne le croyait.

Ces présomptions paraissent avoir acquis, en effet, une grande consistance. Il me serait facile de montrer que les recherches qui ont été exécutées sur les eaux sulfureuses, depuis la publication, en 1821, de mon premier Mémoire, mais surtout

depuis ma réponse aux *Observations de M. Longchamp*, qui fut pour moi une occasion d'énoncer les principaux résultats que j'avais obtenus de l'examen des eaux sulfureuses, y ont signalé, bien autrement qu'on ne l'avait fait jusque-là, la présence d'un hydro-sulfate.

J'ai acquis moi-même, depuis lors, de nouveaux indices de l'extension dont se montre susceptible la composition que j'avais reconnue à nos eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, en retrouvant précisément les mêmes ingrédiens dans les eaux de Baréges, de Cauterets, de Saint-Sauveur et de Bagnères-de-Luchon. On est ainsi autorisé à penser, d'abord que cette uniformité de constitution est propre, en effet, aux autres eaux sulfureuses des Pyrénées; ensuite qu'elle pourrait bien se reproduire, à l'égard des eaux de cette classe, plus généralement qu'on ne l'aurait supposé.

Les eaux sulfureuses tenant un hydro-sulfate alcalin m'ont offert quelques phénomènes importans. Je les ai étudiés avec d'autant plus de soin, qu'on pouvait les envisager comme causes de certaines illusions qui ont pu exercer une fâcheuse influence sur les travaux relatifs à ces eaux.

L'exploration de certains faits propres à cet ordre d'eaux sulfureuses dont j'ai à m'occuper, m'a conduit fréquemment à des recherches comparatives dont j'espérais tirer quelques lumières utiles pour une plus complète connaissance de ces eaux.

Je me suis précisément proposé dans ce Mémoire, non-seulement d'établir que nos eaux sulfureuses sont uniquement redevables de leur caractère sulfureux à un hydro-sulfate alcalin, mais encore de rechercher comment se comportent ces sortes d'eaux sulfureuses dans les diverses épreuves qu'on leur fait subir; comment les phénomènes qu'elles nous offrent demandent à être interprétés; quelle est l'espèce d'hydro-sulfate qu'elles contiennent; enfin, jusqu'à quel point les eaux sulfureuses hydro-sulfatées artificielles se rapprochent des sulfureuses hydro-sulfatées de la nature, dans les diverses épreuves auxquelles on les soumet.

Peut-être pourrait-on induire des faits dont se compose ce Mémoire, que l'on a, jusqu'à présent, très-imparfaitement et très-vaguement déterminé la nature des eaux minérales sulfureuses; qu'il règne une indécision formelle sur les différences de constitution dont paraît être susceptible l'ingrédient sulfureux; que ces incertitudes de l'analyse embarrassent très-sérieusement l'appréciation de leurs vertus respectives, puisqu'elles limitent singulièrement ces extensions analogiques dont on peut tirer un si bon parti, pour rendre communes à chaque source les observations pratiques qu'ont pu fournir toutes celles qui partagent la même conformité de nature.

Si telles étaient réellement les conséquences des résultats que j'ai fait valoir dans ce Mémoire, ne

serait-on pas amené à regarder comme suspectes les analyses déjà faites de la plupart des eaux sulfureuses? Et ne faudrait-il pas reconnaître la nécessité de reprendre cet examen sur de nouvelles bases, dans le but de préciser plus justement leurs différences distinctives?

SECTION I.

De la manière dont on conçoit le plus généralement la nature des eaux sulfureuses.

Les travaux des modernes, sur les combinaisons du soufre avec l'hydrogène, ont sans doute jeté une vive lumière sur la nature des eaux sulfureuses; mais il faut convenir aussi que les différences de constitution chimique qui distinguent ces eaux, et dont l'appréciation serait si importante pour leur étude comparée, n'ont été déterminées jusqu'à présent que d'une manière bien peu précise.

Lorsque Rouelle eut énoncé, en 1773, que les eaux sulfureuses sont redevables de leurs propriétés au fluide que les acides dégagent des sulfures alcalins; que Scheele eut appris, en 1777, à obtenir de toutes pièces l'*air puant du soufre*, dont il signala les principaux caractères; que Bergman eut enseigné, en 1778, à imiter les eaux sulfureuses de la nature, en faisant prendre à l'eau commune de certaines proportions d'*air hépatique ;* que

Gengembre, enfin, eut prouvé, en 1783, que l'*air hépatique* n'était qu'une combinaison gazeuse d'hydrogène et de soufre, il fut généralement admis que ce composé, qu'on nomma dès-lors *hydrogène sulfuré*, était le vrai minéralisateur des eaux sulfureuses, la source de leurs principaux phénomènes chimiques et le fondement de leurs vertus médicinales les plus saillantes.

Ce sentiment dut éprouver d'importantes modifications à la suite du beau Mémoire que l'illustre Berthollet publia, en 1798, sur l'hydrogène sulfuré [1].

Ce grand chimiste avait fait ressortir, dans ses recherches, les puissantes analogies qui semblaient rattacher l'hydrogène sulfuré au groupe des acides, principalement son aptitude à saturer les bases et à former ainsi des espèces de sels. Les composés salins, dont l'hydrogène sulfuré faisait partie, lui offrirent deux modifications de nature fondamentales, et ces modifications amenèrent la distinction des *hydro-sulfures* et des *sulfures hydrogènes*, qui ont été désignés sous les noms d'*hydro-sulfates* et d'*hydro-sulfates sulfurés*, depuis que l'hydrogène sulfuré a lui-même reçu la dénomination d'acide *hydro-sulfurique*.

Il s'agissait, dès-lors, de rechercher jusqu'à quel point ces diverses manières d'être de l'hydrogène sulfuré (acide hydro-sulfurique) se repré-

[1] *Annal. de chim.*, t. XXV, p. 233.

sentaient dans les eaux sulfureuses. Celles-ci pouvaient recéler, en effet, cet acide libre ou combiné, des hydro-sulfates ou des hydro-sulfates sulfurés, sans que le signalement des eaux sulfureuses cessât de leur convenir, notamment l'odeur qui leur est propre, la facilité de précipiter en noir les sels d'argent ou ceux de plomb, celle de brunir ou d'iriser les métaux blancs, etc.

Cependant il était éminemment probable que les eaux sulfureuses se montreraient capables d'effets médicinaux très-différens, selon qu'elles contiendraient l'ingrédient sulfureux sous telle ou telle forme; le raisonnement le faisait pressentir, l'expérience seule pouvait légitimement prononcer. Il importait donc de constater avec exactitude sous quelles modifications de nature l'ingrédient sulfureux est distribué dans les eaux sulfureuses.

Il paraît qu'on a souvent tenté de le faire : plus souvent encore cette distinction fondamentale a été négligée dans l'analyse des eaux sulfureuses. Il est certain qu'il serait impossible, dans l'état actuel de la science, de prendre cette distinction pour base d'une classification de ces eaux.

L'on ne saurait méconnaître qu'il règne à ce sujet une véritable confusion. Aucun de ces points ne paraît être nettement fixé. L'on continue de présenter la presque totalité de ces eaux comme tenant de l'acide hydro-sulfurique libre. L'existence de cet acide combiné n'est offerte que comme cas exceptionnel. Tandis que certains chimistes pré-

tendent que, dans ce dernier cas, c'est toujours un hydro-sulfate qu'on rencontre; d'autres soutiennent qu'il se montre sous forme d'hydro-sulfate sulfuré; il en est même qui veulent que l'hydro-sulfate soit constamment à base de chaux..... A l'aspect de ces incertitudes et de tant d'autres que l'on découvre, par une étude un peu approfondie des eaux sulfureuses, on ne peut qu'être étonné d'entendre dire à Fourcroy, qu'*il ne reste plus rien à désirer aujourd'hui sur les eaux sulfureuses, et qu'elles sont aussi bien connues que les acidules*[1].

Mes propres recherches sur les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales m'ont conduit à des résultats bien différens. Ce qui, jusque-là, semblait être l'exception est devenu la règle générale pour toutes les eaux que j'ai examinées. Elles ne m'ont jamais offert l'acide hydro-sulfurique libre. Je n'y ai jamais aperçu d'hydro-sulfate sulfuré. C'est toujours la présence d'un hydro-sulfate que j'ai eu à constater dans chacune d'elles, et cet hydro-sulfate s'est montré constamment à base alcaline. Le propre des eaux sulfureuses que j'ai étudiées, venant toutes du granite ou des terrains cristallisés et primordiaux, a toujours été de ne point offrir des sels calcaires, ou d'en offrir de si faibles indices, que l'acide oxalique et les suroxalates se montraient impuissans pour les mettre en évidence.

[1] *Syst. des connaiss. chim.*, t. IV, p. 294.

Un coup-d'œil jeté sur la plupart des ouvrages classiques où il est question des eaux sulfureuses, suffirait pour convaincre qu'en général cette distinction fondamentale de l'acide hydrosulfurique libre ou combiné y est décidément méconnue, ou du moins qu'elle n'y est encore que bien peu féconde.

Que l'on parcoure, en effet, l'*Essai sur les eaux minérales*, par M. Bouillon-Lagrange, ainsi que le *Manuel des eaux minérales de la France*, par M. Patissier, publié en 1818, qui offrent sans contredit un tableau des plus récens et des plus complets des travaux entrepris dans le but de faire connaître la nature comparée des eaux sulfureuses, et l'on y verra, de tous côtés, que ces eaux sont redevables de leurs vertus à l'acide hydro-sulfurique qu'elles tiennent en dissolution; que toutes les tentatives d'analyses s'y bornent en général à estimer dans quel rapport de volume ce gaz s'y trouve; enfin, que l'art d'imiter les eaux sulfureuses n'y suggère le plus souvent que de faire prendre à l'eau commune une quantité déterminée du même gaz.

Ce n'est pas que ces combinaisons salines de l'acide hydro-sulfurique n'aient été souvent signalées d'une manière générale, comme matériaux des eaux sulfureuses.

Kirwan admettait déjà, en 1799, que les eaux sulfureuses peuvent recéler des hydro-sulfates ou des hydro-sulfates sulfurés, en désignant les premiers de ces composés salins sous le nom d'*hépa-*

tules alcalins, et les derniers sous celui d'*hépars* [1].

Saunders présente également les propriétés des eaux sulfureuses comme dérivant tantôt de l'acide hydro-sulfurique libre, tantôt de cet acide saturant un alcali [2].

Ce double mode de composition des eaux sulfureuses est proclamé par Thomson [3]. Les hydro-sulfates de soude et de chaux sont admis par M. Thénard, comme ingrédiens des eaux sulfureuses, aussi bien que l'acide hydro-sulfurique [4]. Fourcroy avait précisément tenu le même langage. Ce chimiste avait formé deux ordres d'eaux sulfureuses, suivant qu'elles se bornent à être chargées d'hydrogène sulfuré non combiné, ce qu'il dit être propre au plus grand nombre d'eaux sulfureuses; ou suivant qu'elles contiennent un véritable sulfure [5].

Partout se reproduit à peu près, depuis le beau Mémoire de Berthollet, cette opinion que les combinaisons salines de l'acide hydro-sulfurique figurent comme élémens des eaux sulfureuses. Mais on dirait que ce n'est là, le plus souvent, que l'expression d'une vue purement théorique. On ne

[1] Kirwan, *an Essay of the analysis of mineral waters*, etc., pag. 61.

[2] *A Treatise on the chymical history and medical powers of some of the most celebrated mineral waters*, pag. 403.

[3] *Syst. de Chimie*, t. III, p. 256, 2e édit.

[4] *Elém. de Chimie*, t. V, p. 177, 4e édit.

[5] *Syst. des connaiss. chim.*, t. IV, p. 305.

saurait y trouver le cachet d'un fait éprouvé par l'expérience, et dont la justesse devrait être attestée par une certaine facilité à classer les eaux sulfureuses suivant ces manières d'être du principe sulfureux.

Le tableau tracé par Saunders, de la composition des eaux sulfureuses les plus importantes, ne fait aucune mention des hydro-sulfates. On n'y tient compte que de l'hydrogène sulfuré, dont les proportions sont évaluées en pouces cubes [1]. M. Orfila a rapporté une longue suite d'analyses d'eaux minérales, parmi lesquelles figurent beaucoup d'eaux sulfureuses, et ces analyses offrent le même vide [2]. Je cherche vainement, dans les ouvrages les plus répandus, quelles sont les sources sulfureuses que caractérise bien nettement la présence d'un hydro-sulfate, je ne trouve à cet égard aucune donnée bien positive. Cela semble attester du moins que le groupe des eaux sulfureuses hydro-sulfatées n'avait pas été jusqu'ici expérimentalement établi, par les chimistes, d'une manière convenable.

Ce qui tend à suggérer encore que ce qu'on avait dit jusque-là de l'existence des hydro-sulfates dans les eaux sulfureuses, reposait le plus souvent sur des vues théoriques, c'est qu'on a soutenu que ce n'est jamais à l'état d'hydro-sulfate pur que se

[1] *L. C. ad calcem.*

[2] *Elém. de chim. méd.*, t. II, p. 149.

trouvent, dans ces eaux, les composés salins dont l'acide hydro-sulfurique fait partie, mais bien à l'état d'hydro-sulfate sulfuré; attendu, disait-on, que les eaux sulfureuses ne sont décomposables par les acides, qu'avec dégagement de gaz acide hydro-sulfurique et précipitation du soufre [1]. J'avoue que je ne saurais partager un tel sentiment : j'ai vu tant de sulfureuses hydro-sulfatées que les acides décomposent sans indices de précipitation de soufre, que tout me porte à envisager ce cas comme étant le plus ordinaire. C'est du moins celui des eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales sans exception; et ce que j'ai vu de quelques autres eaux sulfureuses des Hautes-Pyrénées, me donne le droit de penser qu'il doit en être ainsi tout le long de la chaîne.

Ce n'est pas que je repousse l'existence d'eaux sulfureuses hydro-sulfatées sulfurées. Certaines considérations théoriques sembleraient même les offrir comme devant se montrer plus communément que les autres. Je conviens de plus que je m'attendais à observer cette précipitation de soufre, quelque faible qu'elle dût être : mais je dois ajouter qu'ayant constaté le contraire dans toutes mes recherches, je ne puis présenter nos eaux que comme sulfureuses hydro-sulfatées.

Il est cependant un ouvrage où les eaux sulfureuses sont présentées comme tenant leur principe

[1] Nysten, *Préf. du Traité de mat. méd. de Schwilgué*, p. xij.

caractéristique, sous forme de combinaison, à l'état de *sulfure alcalin*. C'est le Dictionnaire d'histoire naturelle, édition de Déterville, article *Eaux minérales*. Mais l'auteur de cet article, dont la mémoire m'est personnellement si précieuse, M. *Parmentier*, fut probablement déterminé à émettre ce sentiment par des résultats déjà anciennement acquis, notamment par ceux de Bayen, son illustre ami. Je ne connais pas du moins d'analyse exécutée, depuis les belles acquisitions que la science venait de faire sur les combinaisons de l'hydrogène sulfuré, qui justifiât encore cette manière de voir.

Ce n'est pas un des traits les moins importans dans l'histoire des recherches dont les eaux sulfureuses ont été l'objet, que de voir l'erreur substituée à la vérité, uniquement à cause de l'ascendant qu'exerce, parfois, une doctrine dominante.

Ainsi, dans sa belle Analyse des eaux de Bagnères-de-Luchon, Bayen avait bien établi que le soufre y était combiné avec la soude sous forme de sulfure; que ce principe sulfureux se détruisait à l'air, sans que le liquide perdît sa transparence, et que les acides projetés sur ces eaux ne les troublaient nullement [1]. Cependant M. Save, pharmacien à Saint-Plancard, reprenant cet examen en 1806, s'attache au contraire à démontrer que ces eaux ne renferment point de sulfure alcalin comme

[1] *Opusc. chim.*, t. I, p. 34.

Bayen l'avait indiqué, et qu'elles ne sont minéralisées que par l'hydrogène sulfuré [1].

Quand on évalue, de près, les preuves sur lesquelles M. Save a fondé ce sentiment, on voit aisément qu'elles sont de beaucoup insuffisantes, et ne seraient propres, tout au plus, qu'à suggérer que, si l'hydrogène sulfuré y existe à l'état de combinaison, ce n'est pas du moins sous forme d'hydro-sulfate sulfuré. Ce que j'ai pu voir moi-même de la nature de ces eaux et de quelques autres sulfureuses des Hautes-Pyrénées, ce que M. Longchamp annonce de la manière d'être du principe sulfureux dans ces dernières sources; ce qu'indique fortement d'ailleurs l'analogie de constitution avec les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, tout concourt à établir que Bayen avait raison, et que les eaux de Bagnères-de-Luchon, à l'instar des autres sulfureuses des Pyrénées, sont redevables de leur caractère sulfureux à un hydro-sulfate alcalin.

Fourcroy lui-même, dans son analyse si remarquable des eaux d'Enghien, *avait méconnu l'existence de cet état de combinaison de l'hydrogène sulfuré*, pour n'accueillir que la présence de ce gaz à l'état libre [2]. D'autres, cependant, y avaient déjà signalé la présence d'un foie de soufre terreux. Quelques-unes de ses propres expériences,

[1] *Annal. de chim.*, t. LVII, p. 24.

[2] *Anal. de l'eau d'Enghien*, p. 229.

notamment l'odeur sulfureuse s'exaltant par l'addition des acides, semblaient la faire pressentir. Des recherches toutes récentes l'y ont pleinement démontrée. C'est que Fourcroy paraît avoir cédé un peu à l'entraînement de la doctrine alors en vogue sur les eaux sulfureuses. Mais cet entraînement était bien pardonnable à cette époque : rien de précis n'était connu sur les combinaisons dont l'hydrogène sulfuré peut faire partie ; le beau travail de Berthollet n'avait point paru.

Il serait facile de multiplier les exemples d'analyses d'eaux sulfureuses où l'on a cru apercevoir l'acide hydro-sulfurique libre, quoiqu'il y fût réellement à l'état salin. Je ferai ressortir, dans le cours de ce Mémoire, quelques causes d'illusion qui ont pu donner lieu à cette méprise. Que l'on considère maintenant que ce n'est que depuis un fort petit nombre d'années, que l'existence des hydro-sulfates alcalins a été nettement établie, comme principaux ingrédiens de nos eaux sulfureuses des Pyrénées ; que, depuis lors, cette manière d'être du principe sulfureux s'est déjà représentée dans l'analyse d'un bon nombre d'eaux minérales sulfureuses, dont on attribuait, avant cela, les vertus à l'acide hydro-sulfurique libre; qu'il n'est peut-être aucune analyse d'eau sulfureuse qui ait constaté jusqu'ici, d'une manière irréprochable, sa nature purement *hydro-sulfuriquée*, c'est-à-dire ne tenant cet acide que dans un état de dissolution et sans le concours d'un hydro-sulfate ou d'un hydro-sulfate sulfuré,

et l'on sera, je pense, tenté de conclure qu'en effet la nature des eaux sulfureuses avait été jusqu'à présent fort imparfaitement appréciée; qu'elle se prêterait à de nouvelles évaluations, et qu'il s'agirait principalement de tenir compte des divers modes de constitution sous lesquels peut s'offrir l'ingrédient caractéristique de ces eaux.

Ce n'est pas cependant, il faut le dire, que les hydro-sulfates n'eussent été spécialement signalés comme matériaux des eaux sulfureuses avant les travaux relatifs aux sources des Pyrénées. On doit à M. Westrumb un travail de ce genre sur quelques sources de l'Allemagne; mais ce travail était resté comme improductif.

Ce chimiste, après avoir eu occasion d'étudier un certain nombre de sources sulfureuses de l'Allemagne, notamment les eaux d'Eilsen, dans le comté de Schaumbourg, etc., a énoncé comme le résultat le plus important de cet examen, que toutes ces eaux contiennent une plus ou moins grande quantité d'hydro-sulfate de chaux. Ses preuves sont presque déterminantes. Soumises à l'ébullition à l'abri de l'air, ces eaux ne laissent pas de fournir du gaz hydrogène sulfuré, lorsqu'on verse sur le résidu de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique avec précipitation de sulfate ou d'oxalate de chaux [1].

Ce travail du chimiste allemand, n'étant con-

[1] *Annal. de chimie*, t. LXII, p. 184.

signé que par extrait dans les Annales de chimie, laisse néanmoins quelque chose à désirer. On n'y voit pas assez si ce composé, dont l'acide hydro-sulfurique fait partie et qui résiste à l'ébullition, ne se présente pas dans ces eaux à côté de certaines proportions du même acide libre, ou sous forme d'hydro-sulfate sulfuré. Quoi qu'il en soit, ce savant a évidemment trop généralisé ses résultats, lorsqu'il a prétendu que l'hydro-sulfate de chaux était un *ingrédient commun de toutes les eaux sulfureuses*. Celles que nous avons analysées nous-même ne recèlent qu'un hydro-sulfate alcalin. On découvrira vraisemblablement quelques rapports entre l'espèce d'hydro-sulfate retenue dans les eaux sulfureuses et le caractère géologique des terrains d'où elles tirent respectivement leur origine.

Il n'appartient qu'à une observation médicale des plus attentives de déterminer si ces diverses formes sous lesquelles l'acide hydro-sulfurique peut faire partie des eaux sulfureuses, n'offriraient pas, dans leur efficacité sur l'économie malade, certaines modifications particulières capables de motiver la préférence de telles ou telles eaux dans des cas déterminés.

Tel doit être en effet le principal but qu'on doit se proposer dans la recherche de modifications de nature, sous lesquelles peuvent se présenter les matériaux actifs des eaux minérales.

Ce ne sera qu'autant qu'on sera parvenu à apprécier nettement les différences de nature et de

manière d'être qui, dans les eaux sulfureuses, peuvent affecter leur principe caractéristique qu'il deviendra possible de mettre plus de précision dans leurs applications thérapeutiques.

Lors même qu'à la suite de ce perfectionnement dans l'étude comparée des eaux sulfureuses, il resterait prouvé (ce que je crois peu vraisemblable) que ces différences de constitution chimique de l'ingrédient sulfureux n'en introduisent aucune dans ses effets sur l'économie humaine, et ne laissent apercevoir aux méditations de l'observateur que des vertus identiques, il n'en serait pas moins vrai que cette précision apportée dans l'appréciation des détails, serait encore susceptible de rendre de signalés services sous d'autres rapports.

SECTION II.

De l'action de la chaleur sur l'ingrédient sulfureux de nos eaux.

L'ébullition des eaux sulfureuses a été souvent invoquée pour déterminer les proportions du principe sulfureux qu'elles contiennent. Ce procédé était fondé sur la supposition que ces eaux sont redevables de leurs propriétés à l'acide hydrosulfurique libre. Aussi s'appliquait-on, dans la plupart des analyses, à représenter, en unités de volume, les quantités de ce composé gazeux. Cette évaluation était tantôt la suite d'une épreuve di-

recte, dans laquelle on disait avoir extrait ce gaz par les manœuvres de la pneumatique chimique, tantôt le simple résultat d'une estimation basée sur un calcul. Il est plus commun encore de trouver de ces analyses où le volume du gaz acide hydro-sulfurique est énoncé, sans qu'il soit fait mention du procédé suivi.

Deux sortes de considérations me portent à suspecter la légitimité des résultats qu'on prétend avoir obtenus à l'aide de l'ébullition, pour la détermination du principe sulfureux.

D'abord on ne saurait méconnaître les difficultés inhérentes à ce mode de manipulation, pour évaluer le volume d'un gaz aussi soluble à l'eau et qui n'existerait, dans les eaux sulfureuses même les plus chargées, que pour de si faibles proportions. Ces difficultés sont avouées par les chimistes les plus exercés, et présentées par plusieurs d'entre eux comme insurmontables.

En second lieu, les résultats que j'ai eu à constater moi-même et l'extension analogique que de puissantes considérations m'autorisent à leur attribuer, me font croire que le plus souvent on a cédé à certaines préventions de doctrine, lorsqu'on a évalué le volume de l'acide hydro-sulfurique contenu dans les eaux sulfureuses, ce qui suppose qu'il y est libre et non combiné.

Fourcroy eut recours à l'ébullition dans sa belle analyse des eaux d'Enghien. Il espéra réussir, par elle, à déterminer le volume du gaz hépatique

qu'il y admettait; il y était même encouragé par l'exemple et le conseil de Bergmann. Ce dernier semblait être parvenu, en faisant agir la chaleur sur les eaux chaudes d'Aix-la-Chapelle et sur les eaux froides de Medvi, dans l'Ostrogothie, à apprécier le volume de gaz hépatique contenu dans ces eaux sulfureuses. L'opération fut renouvelée à diverses reprises; l'appareil fut modifié avec habileté, pour faire disparaître les inconvéniens: tant de précautions furent inutiles, les difficultés du procédé restèrent invincibles, et l'auteur de cette analyse justement renommée, en attribuant à cette eau d'Enghien sept pouces cubes de gaz hépatique par livre, fut forcé de s'élever à cette estimation par le simple calcul, en précipitant le soufre de ces eaux par l'acide nitrique, comme Bergmann lui en avait également donné l'exemple, en remontant synthétiquement à la composition du gaz en question [1].

Désespérant ainsi de pouvoir utiliser selon ses vues le traitement de l'eau d'Enghien par l'ébullition, le chimiste français s'étonna d'avoir rencontré tant d'obstacles dans cette manœuvre, lorsqu'elle avait réussi au chimiste suédois [2]. Je serais cependant presque tenté de croire que Bergmann lui-même a trouvé le volume par le calcul. J'ai vainement cherché dans ses Opuscules l'indi-

[1] *L. C.*, p. 229.
[2] *Ibid.*, p. 221.

cation précise des résultats de la distillation de ces eaux. Ce n'est pas sur les lieux qu'il les a examinées ; le docteur Dubb, qui l'avait suppléé à cet égard pour l'eau de Medvi, s'était contenté d'y signaler de l'acide carbonique [1]. Lorsqu'il a agi lui-même à Upsal sur ces eaux fortement concentrées, il y retrouve encore de nouvelles proportions d'air hépatique [2]. Ne sont-ce pas là autant de circonstances qui semblent indiquer que les facilités que Bergmann est censé avoir trouvées pour réaliser cette évaluation analytique avec les secours de l'ébullition, sont loin d'être aussi positives qu'on le suppose?

Je n'insiste sur ce point qu'afin de montrer que les chimistes, dont l'autorité semblerait la plus propre à témoigner qu'on peut déterminer, par l'ébullition, les proportions d'acide hydro-sulfurique contenues dans les eaux sulfureuses, ou ce qui revient à peu près au même, que cet acide s'y présente à l'état libre, pourraient bien s'être trouvés dans le même cas que moi et avoir eu affaire à des eaux hydro-sulfatées ; les derniers travaux sur l'eau d'Enghien ne laissent plus aucun doute à cet égard pour cette source, et tout laisse pressentir que les eaux d'Aix-la-Chapelle diffèrent peu, sous ce rapport, des eaux sulfureuses des Pyrénées.

[1] Bergmann, *Opusc. chim.*, t. I, p. 264.

[2] Bergmann, *ibid.*, p. 265.

Les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales que j'ai eu à examiner, soumises à l'ébullition dans un appareil fermé, se sont toutes comportées à peu près de la même manière. Toutes ont donné lieu à l'émission de petites quantités d'acide hydro-sulfurique. Mais lors même qu'à l'aide d'une ébullition longuement prolongée, cette émission gazeuse avait cessé de se manifester, on ne laissait pas de retrouver encore dans l'eau, d'une manière très-prononcée, le caractère sulfureux; il était seulement facile de vérifier que l'ébullition l'avait affaibli.

Lorsqu'agissant sur les eaux d'Escaldas, je cherchai, pour la première fois, à utiliser l'influence de la chaleur pour obtenir les matériaux expansifs de ces eaux, notamment le gaz acide hydro-sulfurique, que les idées reçues m'y faisaient supposer, j'introduisis dans un matras luté, et susceptible d'être chauffé à feu nu, une quantité déterminée d'eau de la source, et j'adaptai au matras un tube recourbé, dans le but de recueillir à l'appareil au mercure les produits présumés de cette manipulation. L'ébullition s'était déjà prononcée dans le liquide, qu'il paraissait ne s'être dégagé encore aucun fluide gazeux qui en dérivât. Les vérifications que je réalisais successivement dans de petites éprouvettes, ne signalaient jusque-là que l'air de l'appareil. A peine les réactifs eurent-ils fait entrevoir l'apparition de l'acide hydro-sulfurique, que je disposai une cloche pour ne rien

perdre des produits. Ce que j'attendais n'arriva point; l'ébullition ne tarda pas à se montrer trop active; la vapeur aqueuse passait déjà dans le récipient avec trop d'abondance; son expansion et son refroidissement successif imprimaient à la colonne de mercure des ébranlemens violens; l'opération n'offrait plus de sûreté, et cependant aucun volume appréciable de gaz n'avait été recueilli. Je fus réduit à constater que l'eau qui s'était condensée sur le mercure, retenait un peu d'acide hydro-sulfurique et précipitait en noir le nitrate d'argent.

Je tentai ce que je pus pour améliorer les conditions de la manipulation, et permettre à l'appareil de supporter une ébullition même plus active, sans subir de dérangement. Toutes mes précautions furent inutiles; au degré de chaleur où le dégagement de l'acide hydro-sulfurique se montrait effectif, il entrait toujours dans le récipient une certaine quantité de vapeur d'eau, et cette vapeur, en se condensant, suffisait pour tenir en dissolution le gaz acide hydro-sulfurique qu'elle avait entraîné.

L'inefficacité de ce moyen pour obtenir l'acide hydro-sulfurique à l'état gazeux ayant été jugée insurmontable, j'adoptai d'autres mesures, et me contentai de constater le phénomène du partage de l'acide hydro-sulfurique contenu dans ces eaux, en une portion qui s'échappe dans l'acte de l'ébullition, et en une portion plus grande, qui résiste à toute

la puissance d'expansion que peut produire cette température, pourvu toutefois que les choses se passent à l'abri de l'air.

Je soumis pour cela chaque eau sulfureuse à l'influence de la chaleur dans un matras, et je procédai, tantôt de manière à vérifier quels étaient les dégagemens gazeux qui marquaient les diverses époques de l'opération, tantôt dans le but de retenir les fluides dégagés, soit à l'aide de l'eau de baryte, soit à l'aide du sur-acétate de plomb ou du nitrate d'argent.

Ainsi, lorsque je dirigeais l'épreuve dans le premier sens, je me contentais d'adapter un tube recourbé au matras, qui contenait l'eau sulfureuse, et je faisais aboutir l'autre extrémité de ce tube dans un petit col droit plein d'une solution de sur-acétate de plomb. Le vase était successivement remplacé par d'autres, suivant que je voyais le réactif éprouver des changemens, et je tenais ainsi note de la marche des phénomènes.

Ce ne fut jamais que lorsque l'ébullition était déjà en train, que parurent les premiers indices du dégagement de l'acide hydro-sulfurique à la teinte noire que prenait l'acétate de plomb. Ce dégagement se soutenait alors quelques instans; il s'arrêtait bientôt après, et la vapeur aqueuse continuait de traverser la liqueur d'épreuve sans la brunir. Parvenu à ce terme de l'opération, si, décoiffant le matras, j'essayais le liquide qu'il contenait, je lui retrouvais tous les caractères sul-

fureux seulement un peu moins intenses, tels que l'odeur, la saveur sulfureuse, et la faculté de précipiter en noir les sels de plomb ainsi que les sels d'argent.

Lorsque, dans les essais de ce genre, j'étais parvenu à épuiser cette légère émission d'acide hydro-sulfurique que ces eaux produisent sous le seul ascendant de la chaleur de l'ébullition, il me suffisait de verser dans le liquide en expérience, ou de l'acide sulfurique, ou une solution d'acide oxalique, pour voir, immédiatement après, s'échapper des bouffées abondantes de matières gazeuses dont l'acide hydro-sulfurique faisait éminemment partie, puisque les sels de plomb étaient précipités en noir bien plus abondamment que durant la période où son émission était uniquement l'ouvrage de l'action de la chaleur.

Comme toutes les eaux sur lesquelles j'opérais présentaient le caractère alcalin et verdissaient le sirop de violette, il importait de vérifier dans quel état s'y trouvait l'alcali, et quel rapport observait le dégagement de l'acide carbonique, s'il y en avait, avec celui de l'acide hydro-sulfurique.

J'exécutai, pour cela, la distillation de ces eaux dans un matras surmonté d'un tube en S, pour avoir la facilité d'y introduire à volonté un liquide, et muni d'un tube recourbé servant à conduire les gaz dans un flacon d'eau de baryte, que suivait immédiatement un second flacon tenant de l'acétate de plomb. Ce dernier était destiné à prévenir toute déperdition, et à témoigner

que la totalité des gaz avait été retenue par l'eau de baryte.

Tant que la chaleur de l'ébullition agissait seule sur l'eau sulfureuse, l'eau de baryte conservait sa transparence ou se bornait tout au plus à prendre une légère teinte brune. Ce dernier effet provenait sans doute de ce que la baryte contenait quelques vestiges de matières métalliques dont il est quelquefois bien difficile de débarrasser complètement les réactifs barytiques, ainsi que j'ai eu quelques occasions de m'en convaincre.

A cette première époque de l'opération, l'eau de baryte n'était nullement précipitée. Il n'y avait donc dans l'eau sulfureuse aucune portion d'acide carbonique libre. On était même en droit de présumer qu'il n'y avait point de bicarbonate, attendu que la seconde proportion d'acide carbonique ne résiste pas, dans ces sortes de sels, à une pareille température. Il ne s'agissait donc plus que de vérifier si ces eaux ne recélaient point quelques combinaisons de l'acide carbonique indécomposable par l'eau bouillante. Le moyen d'épreuve se présentait naturellement, c'était à l'addition d'un autre acide qu'il fallait recourir [1].

[1] J'ai aperçu quelquefois cependant de légers indices du dégagement d'acide carbonique. L'eau de la grande source d'Arles trouble le réactif dès le début; cet effet est d'ailleurs très-limité, à peine voit-on se former à la surface une légère pellicule. L'eau de Molitg laisse aussi apercevoir au degré de l'ébullition quelques bulles d'acide carbonique.

Aussitôt qu'on introduisait dans le matras l'acide réactif, au milieu d'une ébullition active, on voyait s'élever tumultueusement des fluides gazeux qui troublaient largement l'eau de baryte, y décidaient un précipité facile à reconnaître pour un carbonate, et constituaient partie du liquide surnageant à l'état d'hydro-sulfate de cette base, ce dont il était facile de s'assurer.

Il est sans doute superflu d'ajouter qu'après l'action des acides sur l'eau sulfureuse, elle n'offrait plus le moindre indice du principe sulfureux; c'est que la combinaison dont l'acide hydro-sulfurique faisait primitivement partie avait été rompu, et que ce gaz avait cédé à l'expansion produite par la chaleur et favorisée par le dégagement d'acide carbonique.

Les essais qui viennent d'être rappelés témoignent hautement que l'acide hydro-sulfurique qu'entraînent nos eaux sulfureuses y est contenu, du moins en très-grande partie, dans un état de combinaison qui le fait résister à l'expansion produite par l'ébullition même prolongée. Ils y démontraient aussi l'existence d'un hydro-sulfate; mais ne pouvait-il pas se faire que cette portion d'acide hydro-sulfurique, qui éloigne la seule chaleur de l'ébullition, provînt de l'hydro-sulfate lui-même, et de sa conversion en sous-hydro-sulfate; ou bien était-elle excédante à la constitution de ce sel?

Pour éclaircir ce doute, j'ai recherché comment

se comporterait l'hydro-sulfate de soude artificiel dans les mêmes circonstances. J'ai introduit de ce sel incolore et parfaitement cristallisé, dans de l'eau que je venais de priver d'air par l'ébullition, et employant un appareil semblable à celui dont il a été fait mention, j'ai mis en œuvre les mêmes épreuves. L'hydro-sulfate se comporta absolument comme avaient fait nos eaux sulfureuses. Une portion de l'acide hydro-sulfurique que tenait le composé se dégagea par la seule chaleur de l'ébullition, ce qui donna lieu à la formation d'un sous-hydro-sulfate, dont la décomposition complète ne put ensuite être l'ouvrage que de l'action des acides.

Cette manière de se comporter de l'hydro-sulfate artificiel insinuait fortement que c'est aussi à l'état d'hydro-sulfate que nos eaux sulfureuses contiennent leur principe caractéristique. Cette suggestion était d'ailleurs pleinement confirmée par cette circonstance, que les premières portions du gaz acide hydro-sulfurique que l'on voit paraître, lorsqu'on soumet ces eaux à l'impression de la chaleur, ne se montrent jamais avant que l'ébullition du liquide soit bien décidée; elles devraient se montrer en effet sous une température moins élevée, si cet acide si expansif n'y faisait point partie d'une combinaison.

Les effets que produit l'acide arsenieux, lorsqu'on le fait agir sur nos eaux, viendront bientôt confirmer pleinement cette manière de voir; mais, plus je voyais se multiplier les preuves que ces

eaux ne contiennent ni acide hydro-sulfurique, ni acide carbonique libres, plus je tenais à vérifier quelle pouvait être la nature de ces bulles gazeuses qu'on voit se manifester naturellement dans ces eaux, même pendant que leur refroidissement s'opère.

Dans l'impossibilité d'y réussir, en suivant la méthode ordinaire de distillation, j'imaginai la disposition instrumentale que j'ai décrite dans mon quatrième Mémoire, disposition que M. Longchamp a lui-même utilisée depuis [1], et qui, en effet, s'est convenablement prêtée à mes vues [2].

Dans les épreuves que j'exécutai ainsi avec mon *matras cuvette*, l'émission d'un grand nombre de très-petites bulles gazeuses se faisait apercevoir dès le commencement de l'expérience, et continuait d'une manière non interrompue, mais dans de si faibles proportions, qu'à la suite d'une ébullition de plus d'une demi-heure, on n'obtenait généralement que deux pouces cubes et demi de gaz, sur cent quarante pouces cubes d'eau sulfureuse, c'est-à-dire $\frac{1}{57}$ du volume du liquide essayé.

Toutes les fois qu'après l'opération l'eau du matras se montrait encore sensiblement sulfureuse, ce qui était le cas le plus ordinaire, le gaz obtenu n'était que de l'azote pur, c'est-à-dire un gaz non-soluble à l'eau, non-inflammable, éteignant une bougie, traversant l'eau de chaux sans la lou-

[1] *Anal. de l'eau sulf. d'Enghien*, p. 69.

[2] *Voyez* mon IV^e^ Mémoire, § VI.

chir, et l'acétate de plomb, sans lui communiquer de teinte brune, n'offrant aucune rutilance avec le gaz oxide nitrique, et ne laissant apercevoir aucune absorption sensible à l'eudiomètre de M. Gay-Lussac.

Lors, au contraire, qu'on opérait sur une eau peu sulfureuse, et dans laquelle on ne trouvait plus, après l'ébullition, la faculté de noircir les sels de plomb ou d'argent, ce n'était plus du gaz azote pur que l'on recueillait; il était facile d'y manifester encore la présence d'un peu d'oxigène; mais cet oxigène ne s'y présentait jamais que dans de faibles proportions.

Les eaux de la Preste, faiblement sulfureuses, m'offrirent surtout une occasion de constater cette différence. Les cent quarante pouces cubes de liquide me donnèrent trois pouces cubes de gaz, au lieu de deux et demi, et ce surcroît de volume n'était dû évidemment qu'à la présence de $\frac{1}{6}$ de gaz oxigène associé à $\frac{5}{6}$ d'azote, ainsi que l'établirent les essais eudiométriques; dans ce cas, on avait beau essayer l'eau du matras par les réactifs appropriés, elle ne laissait plus apercevoir aucune trace du caractère sulfureux.

Ces faits ont déjà été utilisés pour la plupart dans le Mémoire relatif au dégagement du gaz azote du sein des eaux sulfureuses; ils se rattachent de très-près, en effet, au dégagement spontané de ces bulles d'azote que j'ai dit se montrer sans exception aux sources sulfureuses des Pyrénées-Orientales,

toutes les fois que la source est naturellement disposée, ou qu'on parvient à la disposer artificiellement d'une manière propre à manifester un dégagement gazeux, s'il en existe. Il est évident que la même cause qui, dans la distillation de nos eaux, donne lieu à ce dégagement d'azote pur, doit produire déjà ses effets pendant la durée de leur cours souterrain, et donner lieu à l'émission du même gaz. En effet, l'azote mis en liberté, s'accumulant comme insoluble dans certaines inégalités des canaux, doit s'échapper en grosses bulles par jets intermittens, ainsi que le donne l'observation.

Je crois avoir mis hors de doute que ce gaz azote que les eaux sulfureuses fournissent, soit spontanément en grosses bulles qui s'échappent de leur bouillon, soit quand on les soumet à la distillation, provient de l'action qu'exerce sur le principe sulfureux, l'air que ces eaux contenaient primitivement comme eaux pluviales, ou celui qu'elles ont pu reprendre dans leurs cours souterrain, à mesure que le premier avait été épuisé.

J'ai pu rendre cette conclusion évidente, et faire plus nettement ressortir l'influence exercée par le principe sulfureux sur l'air retenu dans ces eaux, en laissant agir ou supprimant à volonté cette influence. Pour supprimer l'influence du principe sulfureux, il suffisait de verser de l'acétate de plomb, ou du nitrate d'argent dans l'eau dont le matras était rempli : poussant ensuite à l'ébullition, je recueillais les produits gazeux à la manière ordinaire.

Toutes les fois que cette condition préliminaire avait été remplie, l'azote obtenu se montrait associé à certaines proportions d'oxigène ; nul doute, d'après cela, que la disparition totale de l'oxigène et la manifestation de l'azote dans toute sa pureté, lorsque le principe sulfureux avait été conservé, ne fussent des conséquences de l'intervention de ce principe.

Ces divers résultats que j'avais constatés d'abord en agissant sur nos eaux sulfureuses, ont été pleinement confirmés, en opérant sur des eaux sulfureuses artificielles que l'on préparait par l'introduction de petites quantités d'hydro-sulfate de soude dans de l'eau commune. Ces sortes d'essais que j'ai mentionnés dans ma réponse aux observations de M. Longchamp, me conduisirent aussi à reconnaître que cette réaction intestine que l'air fait subir aux eaux sulfureuses, et qui compte parmi ses effets la disparition de l'oxigène, l'émission de l'azote pur et la destruction proportionnelle d'une certaine quantité d'hydro-sulfate, se prononce avec d'autant plus d'intensité que la température est plus élevée. Je ne puis que renvoyer à ce sujet au Mémoire dont il vient d'être question, pour l'appréciation de l'influence exercée par la température, pour presser ou retarder la destruction de l'ingrédient sulfureux de nos eaux.

Fourcroy dit avoir obtenu, comme produit gazeux de la distillation de l'eau d'Enghien, un fluide élastique, éteignant les bougies, exhalant une odeur fétide, et colorant les dissolutions métalliques. C'é-

tait, suivant lui, un mélange d'azote, d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique; mais ces deux derniers en si petite quantité, qu'il lui fut impossible d'en évaluer les proportions. L'azote était réputé, par lui, provenir de l'air contenu dans l'appareil et que le gaz hydrogène sulfuré avait décomposé[1]. Ce chimiste était, comme on voit, bien près de la vérité; il lui suffisait de reconnaître qu'une partie du moins de cet azote provenait de l'eau elle-même, de la portion d'air que cette eau avait tenue en dissolution, et de l'action que cet air avait exercée sur le principe sulfureux.

Pourquoi n'ai-je pas obtenu dans mes essais, à l'instar de l'illustre chimiste que je viens de citer, de l'azote retenant de l'acide hydro-sulfurique, et teignant en noir les sels de plomb? Qu'est devenue dans ces distillations cette portion d'acide hydro-sulfurique que j'ai montrée s'échappant de nos eaux dans l'acte de leur ébullition? C'est que, laissant digérer mes gaz sur le mercure, ou les transvasant pour les épreuves eudiométriques, l'action exercée par ce métal, ainsi que les lavages ont dû dépouiller complètement l'azote de *la très-petite* proportion de cet acide qui pouvait lui être associée.

On voit bien que ce dégagement d'azote que je présente ici et que j'ai déjà signalé ailleurs comme un phénomène commun de nos eaux sulfureuses, a dû être la cause de l'illusion qui avait fait admet-

[1] *Anal. chim. de l'eau d'Enghien*, pag. 229.

tre par M. de Gimbernat d'abord, ensuite par MM. Reumont et Monheim, l'existence d'un *azote sulfuré* dans les eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle [1]. Mais le même M. Monheim qui, revenant sur ce premier examen, avait cru de nouveau pouvoir admettre cet azote sulfuré dans les eaux d'Aix-la-Chapelle et dans celles de Borcette [2], fut cependant le premier à reconnaître que le prétendu azote sulfuré n'était qu'un mélange d'azote et de certaines proportions d'acide hydro-sulfurique [3].

L'analogie entre les phénomènes que je viens de rapprocher est évidente. Ce dégagement simultané d'azote et d'acide hydro-sulfurique n'a rien qui soit exclusif aux sources d'Aix-la-Chapelle. Il se représente, comme l'on voit, dans toutes les eaux sulfureuses de Pyrénées-Orientales; tout m'autorise à penser qu'on le retrouvera dans l'examen de toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées, et j'ai déjà énoncé comme pressentiment, qu'il pourrait bien appartenir à toutes les eaux sulfureuses.

Si l'explication que j'ai fournie du phénomène a quelque justesse, j'en conclurais volontiers que, lorsque les chimistes qui ont analysé les gaz obtenus par l'ébullition des eaux d'Aix-la-Chapelle, ont avancé que 100 pouces cubes de liquide avaient produit 16,5 pouces cubes d'azote [4], leur évalua-

[1] *Annal. de chimie*, t. LXXVI, p. 230.
[2] *Annal. de chimie*, t. LXXXIII, p. 276.
[3] *Anal. des eaux therm. de Borcette*, 1811, p. 29.
[4] *Idem*, pag. 46.

tion est fort au-dessus de la réalité. L'azote provenant manifestement de la décomposition de l'air atmosphérique retenu par ces eaux, ne saurait s'en échapper avec cette abondance.

Les développemens que je viens d'essayer touchant l'action de la chaleur sur l'ingrédient sulfureux de nos eaux me paraissent conduire aux conséquences suivantes :

1°. L'influence de l'ébullition pour extraire le principe caractéristique des eaux sulfureuses ne paraît pas avoir l'efficacité qu'on lui avait attribuée.

2°. Les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales sont redevables de leurs propriétés sulfureuses à un hydro-sulfate alcalin, sans excès d'acide hydro-sulfurique.

3°. Cet hydro-sulfate n'est décomposable qu'en partie par la chaleur de l'ébullition.

4°. Le principe sulfureux qui s'échappe dans l'acte de l'ébullition de ces eaux, paraît moins céder à sa propre volatilité qu'être entraîné par la vapeur aqueuse.

5°. Les eaux sulfureuses donnent constamment lieu, quand on les chauffe, à un dégagement de gaz azote qui se montre bien avant l'ébullition, et qui provient de l'air que ces eaux tenaient en dissolution.

6°. Cet azote est pur, si l'eau qu'on a mis en expérience conserve encore, à la suite de l'ébullition, son caractère sulfureux, quoique sensiblement affaibli.

7°. Cet azote retient constamment certaines proportions d'oxigène, si l'eau sulfureuse essayée tenait primitivement trop peu d'hydro-sulfate pour épuiser l'oxigène de l'air contenu dans l'eau.

8°. Cet azote se montre encore associé à certaines quantités d'oxigène, si, avant de soumettre l'eau sulfureuse à l'ascendant de la chaleur, on a fait disparaître le principe sulfureux, en l'absorbant par un sel de plomb.

9°. L'hydro-sulfate alcalin est constamment associé dans ces eaux à un sous-carbonate alcalin; l'addition d'un acide, lorsque toute émission de fluide gazeux est arrêtée à la suite de l'ébullition, y décide un dégagement plus ou moins abondant d'acide hydro-sulfurique et d'acide carbonique.

10°. Cette réaction, en vertu de laquelle l'oxigène de l'air retenu par l'eau se transporte sur le principe sulfureux pour le détruire, est encouragée par une température élevée.

SECTION III.

De l'action de l'air sur l'ingrédient sulfureux de nos eaux.

L'on sait depuis long-temps que les eaux sulfureuses perdent plus ou moins promptement ce caractère, lorsqu'elles restent exposées au contact de l'air atmosphérique. La doctrine du phénomène

que Bergmann avait habilement entrevue [1], n'a pu être bien appréciée qu'à la suite du travail important où M. Gengembre signala le gaz hépatique comme combinaison de soufre et d'hydrogène.

Fourcroy qui fut des premiers à étudier avec quelque soin les effets de l'air sur les eaux sulfureuses, admit, et les chimistes admettent généralement depuis, que l'oxigène de l'air se portant de préférence sur l'hydrogène de l'acide hydro-sulfurique s'en empare, forme de l'eau, précipite du soufre, et s'unissant de plus avec une partie de ce soufre, le transforme en un acide oxigéné qui finit par être de l'acide sulfurique [2].

C'est là en effet ce qui paraît se passer lorsque l'influence de l'air atmosphérique s'excerce sur de l'acide hydro-sulfurique libre, et l'on explique ainsi certains phénomènes propres aux eaux sulfureuses. 1°. Pourquoi du soufre en nature, tantôt se précipite au fond des canaux que ces eaux parcourent, comme on a occasion de l'observer à Ax (source des Canons), et tantôt se dépose en concrétions plus ou moins abondantes sur les parois des voûtes qui recouvrent leur bouillon, ainsi qu'on l'a remarqué aux eaux d'Aix-la-Chapelle, de Bagnères-de-Luchon, etc.; 2° la disparition du principe sulfureux, d'autant plus prompte que l'air a trouvé plus d'accès ou pu exercer plus de prise; 3° la production

[1] *Opusc. chim.*, t. 1, p. 253.

[2] *Anal. de l'eau d'Enghien*, p. 62.

d'acide sulfurique au voisinage de la source, soit qu'il se montre libre, ou qu'il devienne partie de quelque combinaison.

Si l'acide hydro-sulfurique fait partie d'une combinaison saline, l'air est réputé agir sur elle, de manière à transformer l'hydro-sulfate en hydro-sulfate sulfuré, et l'hydro-sulfate sulfuré en un hypo-sulfite qu'une oxigénation progressive finit par métamorphoser en sulfate.

Dans tous les cas, l'action de l'air était censée produire ses effets à la surface du liquide sulfureux, ou en pénétrant peu à peu le liquide lui-même. La faculté qu'ont toutes ces eaux de disséminer de l'acide hydro-sulfurique dans l'atmosphère qui entoure les sources, y faisait supposer cet acide à l'état libre, du moins en partie; et si ce gaz s'échappe, malgré la faiblesse de ses proportions, d'un liquide qui devrait le retenir d'autant plus efficacement, qu'il est plus loin du point de saturation, on était porté à l'envisager comme entraîné par la vapeur aqueuse [1]. On était fort loin de penser que, lors même que ces eaux contiennent leur ingrédient sulfureux sous forme saline, elles ne laissent pas d'émettre une portion de leur acide combiné, sous forme expansive, et que cette émission est l'ouvrage de l'air; elle est favorisée dans ce cas par le concours du gaz azote qui abandonne l'eau dès l'instant que la fixation de l'oxigène le rend lui-même moins soluble.

[1] M. Longchamp, *Anal. de l'eau min. sulf. d'Enghien*, p. 54.

Ce sont là pourtant des effets dont j'ai eu de nombreuses occasions de m'assurer. Ils me semblent donner de l'action de l'air une idée un peu différente de celle qu'on en avait conçue, et ils me paraissent mériter d'autant mieux d'être connus du chimiste et du médecin, qu'ils tendraient à suggérer qu'une eau sulfureuse doit ses vertus à l'acide hydro-sulfurique libre, alors même qu'elle peut se borner à tenir cet acide saturé par une base.

La méthode ordinairement suivie pour éprouver cette action de l'air sur les eaux sulfureuses, consiste à exposer à l'influence de l'atmosphère une quantité déterminée de ces eaux; à les éprouver de temps en temps par les réactifs métalliques, et à vérifier ainsi combien il leur a fallu de temps pour perdre la faculté de brunir ou de noircir les sels de plomb ou les sels d'argent.

En soumettant à cette épreuve nos eaux des Pyrénées-Orientales, qu'on sait déjà ne renfermer qu'un hydro-sulfate alcalin, j'ai pu me convaincre que si l'on agit sur cent pouces cubes de liquide déposé dans une capsule, c'est-à-dire offrant à l'air une large surface, il suffit de quelques heures pour que leur caractère sulfureux se soit évanoui.

Les plus riches d'entre elles ont toujours été dépouillées de leur ingrédient sulfureux en moins de vingt-quatre heures. Une heure a suffi pour que cent pouces cubes d'eau de la Preste perdissent la faculté de brunir d'une manière appréciable les sels de plomb ou d'argent; tandis que, même après dix

heures, cinquante pouces cubes de l'eau de la grande source des bains près Arles, conservaient encore des traces de cette aptitude. C'est qu'en effet les eaux de la Preste sont bien peu chargées d'ingrédient sulfureux dans leur état naturel, et ne précipitent que faiblement en brun les sels de plomb.

Il n'y avait sans doute qu'un bien faible intérêt à évaluer pour chaque eau le temps nécessaire à la destruction de l'ingrédient sulfureux ; on prévoit, du reste, que cela doit varier suivant la richesse du liquide, sa température, ses proportions, l'étendue de la surface exposée à l'air libre, la quantité d'air qui a pu s'introduire entre ses molécules, etc.

Certaines considérations me firent apercevoir plus d'importance à procéder à cette vérification d'une manière un peu différente.

L'inspection attentive de nos eaux m'avait laissé apercevoir une foule de petites bulles gazeuses s'échappant constamment du sein du liquide, et apparaissant, pour ainsi dire, dans tous les points de sa masse. Ce dégagement que j'observais très-bien lorsque le liquide, puisé à la source, se montrait à son maximum de température, ne laissait pas de continuer pendant le refroidissement, et se maintenait encore alors même que l'eau avait atteint la température atmosphérique. Il n'était guère probable que ce fût là du gaz acide hydrosulfurique. Comment supposer, en effet, qu'un gaz si facilement soluble, et qui paraissait n'exister

dans le liquide que suivant de si minces proportions, prit ainsi dans le liquide lui-même la forme expansive, et la prit encore durant le refroidissement ?

Je cherchai à m'en assurer en introduisant l'eau des sources dans un bocal, et disposant à l'ouverture du vase un papier revêtu d'un empois auquel j'avais mêlé de l'acétate de plomb. Ce papier réactif se trouvant placé hors du contact du liquide, et à une certaine distance, ne pouvait être bruni qu'autant que le principe brunissant s'échapperait sous forme expansive.

Les essais exécutés de cette manière sur toutes nos eaux sulfureuses, ont mis hors de doute, que tant que le liquide conserve le caractère sulfureux, il s'en échappe spontanément un fluide élastique qui brunit et irise *le papier d'acétate de plomb* [1], en lui faisant prendre en même temps un aspect comme métallique.

On renouvelle ainsi les papiers d'épreuve tant que l'effet se prononce. Dès qu'on s'aperçoit que l'émission gazeuse a cessé, on peut s'assurer aussi que le liquide n'offre plus aucun vestige de l'ingrédient sulfureux.

Dans les expériences de ce genre, le dégagement se ralentit à mesure que les proportions de l'ingrédient sulfureux diminuent. S'il faut, par exemple,

[1] Je me permettrai d'employer cette expression abrégée pour représenter le papier revêtu d'un empois dont l'acétate de plomb fait partie.

un quart-d'heure pour colorer d'une teinte foncée le papier d'acétate de plomb, lorsque l'eau récemment puisée se trouve encore à son maximum de richesse en matériaux sulfureux, il faudra une heure et plus pour obtenir une teinte semblable, lorsque l'ingrédient sulfureux aura déjà souffert de notables déperditions.

J'aurais pu croire, au premier abord, que cette portion de gaz acide hydro-sulfurique qui s'échappait ainsi spontanément, se bornait à représenter celle que la seule chaleur de l'ébullition aurait éliminée, et qu'on pouvait supposer plus faiblement retenue, comme étant en excès à la constitution d'un sous-hydro-sulfate; je vis bientôt qu'il devait en être autrement, puisque tout caractère sulfureux se trouvait effacé dès que le papier réactif cessait de prendre la teinte brune.

Je m'en assurai directement, en soumettant au même genre d'épreuve de l'eau sulfureuse que je venais de faire bouillir à l'abri de l'air, et qui ne laissait plus rien sortir qui fût capable de noircir les sels de plomb, quoiqu'elle conservât la faculté de produire cet effet lorsqu'on y projetait une dissolution de ces sels. Je transvasai cette eau dans un bocal découvert, et je plaçai à l'ouverture le papier d'acétate de plomb. La teinte brune ne laissa pas de se prononcer, elle le fit seulement avec plus de lenteur, et le sous-hydro-sulfate fut ainsi épuisé en donnant lieu au même dégagement.

Cette expansion brunissante se développe d'au-

tant plus vite dans nos eaux sulfureuses, que l'acide hydro-sulfurique y est moins enchaîné par la combinaison. Si, après avoir éprouvé une de ces eaux dans l'état naturel, en tenant compte du temps qu'il a fallu pour communiquer au papier réactif une teinte donnée, on renouvelle l'épreuve en versant d'abord dans l'eau un acide qui décompose l'hydro-sulfate, et dégage l'acide hydro-sulfurique des liens de la combinaison, on ne tarde pas à se convaincre qu'il faut bien moins de temps pour que le papier réactif se montre revêtu d'une teinte semblable.

Ce qui se passe dans nos eaux sulfureuses, relativement à ce mode de décomposition de l'hydro-sulfate, se prononce d'une manière si positive que je pouvais me dispenser de vérifier si ce phénomène se reproduit dans une dissolution artificielle d'hydro-sulfate simulant nos eaux naturelles. L'expérience a tenu précisément le même langage que l'observation; les résultats ont été exactement les mêmes dans les deux cas.

De petites quantités d'un hydro-sulfate de soude bien cristallisé et bien transparent ont été introduites dans l'eau distillée; du papier d'acétate de plomb a été disposé à l'ouverture du bocal; l'effet brunissant n'a point tardé à paraître, et ce genre d'action a persisté tant que le liquide a conservé des traces appréciables d'hydro-sulfate. Le parallélisme des deux effets est, ce me semble, ce qui mérite le plus d'être remarqué dans le phénomène.

Si l'étendue de la surface que l'eau sulfureuse présente à l'air est une condition puissante pour la destruction de l'ingrédient sulfureux, je me suis assuré, d'un côté qu'elle n'est pas la plus efficace, de l'autre que cette expansion brunissante qui est aussi une cause de cette destruction, se rattachait surtout à l'influence de l'air contenu dans le liquide.

Deux vases de même forme contenaient des quantités égales d'eau sulfureuse ; l'un des deux liquides a été privé d'air par l'effet du vide, je les ai ensuite tenus tous les deux, sans les agiter, au contact de l'air, en éprouvant l'expansion brunissante à l'aide du papier d'acétate de plomb. La différence a été remarquable : l'expansion s'est réalisée très-lentement dans l'eau soumise à l'influence du vide ; la marche a été bien autrement active dans l'autre, où l'ingrédient sulfureux a été aussi plus vite épuisé.

Il était facile dans tous les cas d'accélérer l'expansion. Il suffisait d'agiter le liquide à l'air; le dégagement bulleux et brunissant reprenait bientôt dans toute la masse.

Résultats acquis :

1°. La destruction de l'ingrédient caractéristique des eaux sulfureuses qui est l'ouvrage de l'air atmosphérique, ne s'effectue pas seulement à la surface du liquide, mais encore dans toute sa masse.

2°. Lors même que cet ingrédient est un hydrosulfate, comme dans nos eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, une partie de l'acide hydro-sulfurique s'échappe sous forme expansive, pendant

que l'autre subit dans le liquide les effets de l'oxigénation.

3°. Cette émission d'acide hydro-sulfurique persiste, tant qu'il reste de l'hydro-sulfate à oxigéner et à convertir en hypo-sulfite dans l'eau sulfureuse.

4°. L'expansion brunissante est, toutes choses égales, proportionnelle à la quantité d'air que l'eau tient en dissolution et aux conditions qui favorisent son renouvellement.

5°. Elle est encore, toutes choses égales, d'autant plus active que l'acide hydro-sulfurique est moins enchaîné par la combinaison.

6°. L'action qui s'exerce à la surface du liquide use moins le principe sulfureux que celle qui produit ses effets dans le liquide lui-même.

7°. Cette action destructive du caractère sulfureux s'effectue à toutes les températures, avec émission de bulles de gaz azote entraînant de l'acide hydro-sulfurique.

8°. Ces diverses sortes d'effets se reproduisent dans une dissolution artificielle d'hydro-sulfate qui simule nos eaux sulfureuses.

SECTION IV.

Des causes du dégagement d'acide hydro-sulfurique du sein des eaux minérales hydro-sulfatées.

Deux faits principaux et concomittans me

paraissent ressortir sans équivoque des expériences déjà décrites, sur l'influence que l'air exerce à l'égard de nos eaux sulfureuses.

D'un côté : la fixation de l'oxigène sur une partie de l'hydro-sulfate.

De l'autre : le dégagement de l'azote entraînant avec lui certaines proportions d'acide hydro-sulfurique.

L'interprétation de ce double phénomène ne laisse pas d'offrir quelques difficultés.

On est tenté, par exemple, de se demander : 1° s'il en est des hydro-sulfates que ces eaux contiennent, comme des bicarbonates qui n'ont besoin que d'être soumis à l'ébullition, ou seulement d'être pris en dissolution pour abandonner une portion d'acide carbonique ; 2° jusqu'à quel point le dégagement du gaz azote intéresse l'émission du gaz acide hydro-sulfurique ; 3° pourquoi une partie de l'acide qui constitue l'hydro-sulfate se soustrait à l'oxigénation dans le liquide, pendant qu'une autre partie la subit ; 4° enfin quels sont les changemens de nature qu'affecte l'hydro-sulfate alcalin, lorsque, étendu de si grandes quantités d'eau, comme il l'est dans les eaux sulfureuses, il est dénaturé par l'influence de l'air atmosphérique.

Il est certain que pendant que l'oxigénation de l'hydro-sulfate s'effectue dans le liquide, une portion de l'acide constitutif de ce sel devient libre, et se soustrait à cette oxigénation intérieure, pour

la subir extérieurement. Mais comment de si petites quantités d'acide hydro – sulfurique abandonnent-elles le liquide, lorsqu'elles sont encore si éloignées de celles que l'eau peut tenir en dissolution et malgré que le liquide se refroidisse ?

Il m'a paru qu'il fallait rapporter cette émission d'acide hydro-sulfurique, dans ces circonstances, au dégagement du gaz azote et à l'influence qu'un fluide élastique réputé insoluble à l'eau, peut exercer, suivant les belles et fécondes observations de M. Gay-Lussac, pour favoriser l'expansion des liquides élastiques fortement solubles, et même la formation des vapeurs.

Les travaux de l'analyse exigent fréquemment que l'on décompose quelque sel métallique par un courant d'acide hydro-sulfurique, et qu'à la suite de la précipitation des sulfures, on le débarrasse de l'acide hydro-sulfurique excédant. L'expérience ayant prouvé qu'il est éminemment difficile de priver complètement le liquide de cet excédant d'acide par le seul secours de l'ébullition, on y pourvoit en faisant d'abord bouillir le liquide et faisant passer ensuite à travers sa masse un courant d'air atmosphérique. Le phénomène des eaux minérales qu'il s'agit d'expliquer, me semble reposer sur le même principe que l'utilité de cette manœuvre des analystes. J'ai tenté quelques expériences pour éprouver cette théorie. Il est possible qu'elles ne soient pas sans intérêt.

J'avais manifestement à rechercher d'abord

comment se comporterait l'hydro-sulfate de soude sous la seule influence de la chaleur de l'ébullition dans l'eau privée d'air.

Dans cette vue, connaissant, par une évaluation préliminaire, ce que pouvait donner de sulfure d'argent une quantité déterminée d'hydro-sulfate de soude, j'introduisais même proportion de ce sel dans un matras à peu près rempli d'eau distillée, que je venais de faire longuement bouillir, et j'adaptais aussitôt à ce matras un tube recourbé qui, par son autre extrémité, allait plonger dans une solution de nitrate ammoniacal d'argent. Je remettais incessamment ce liquide en ébullition, et maintenais cette température plus ou moins de temps; dès que j'arrêtais l'opération, je transformais en sulfure ce qui restait d'hydro-sulfate dans le matras, et j'évaluais le partage qui s'était fait, en comparant la quantité de sulfure obtenue du liquide et celle que les fluides élastiques dégagés avaient produite dans le petit flacon.

0, 5 gr. de l'hydro-sulfate de soude dont j'ai fait usage sous forme de cristaux, ayant été pris en dissolution dans l'eau privée d'air, avaient donné par le nitrate ammoniacal d'argent 0, 474 gr. de sulfure d'argent, terme moyen de plusieurs expériences très-concordantes, et je dois observer par anticipation que tous les résultats ont été généralement évalués comme expression moyenne de plusieurs essais.

Dans une première expérience, on avait fait

prendre 0, 5 gr. du même hydro-sulfate de soude à 250 gr. d'eau distillée qu'on venait de faire bouillir; on a remis à l'ébullition, et l'on a entretenu cette température un quart-d'heure. Il ne s'était formé dans le nitrate ammoniacal d'argent que 0,013 de sulfure, tandis que la décomposition du liquide retenu dans le matras en a donné, 0,466.

On s'est comporté dans une seconde expérience d'une manière tout-à-fait analogue, si ce n'est qu'on a maintenu l'ébullition en pleine activité pendant une heure; on a obtenu alors dans le petit bocal 0, 36 de sulfure d'argent, et l'on a retiré 0, 434 de l'eau du matras, en faisant agir sur elle le même réactif.

La concordance des quantités de sulfure retrouvées dans les deux cas, avec celle qu'on devait attendre de la proportion d'hydro-sulfate employée, était une preuve que la privation d'air avait été assez complète pour empêcher qu'une portion appréciable de cet hydro-sulfate fût dénaturée; mais puisqu'il y avait une expansion d'acide hydro-sulfurique, et que la portion émise, quoique très-bornée, augmentait avec la durée de l'ébullition, il me semble qu'on peut en déduire que cet hydro-sulfate, étant en partie destructible par la chaleur de l'ébullition, ne se comporte pas à cet égard comme les *sous-carbonates alcalins*, qui subissent cette température sans rien perdre de leur acide, et semblerait se rappro-

cher au contraire des *carbonates neutres* ou *bi-carbonates*, qui cèdent si aisément une partie du leur.

On voit bien cependant, à la petitesse des proportions d'acide hydro-sulfurique qui sont éliminées par l'ébullition, que l'hydro-sulfate essayé ne saurait être assimilé aux bicarbonates, ainsi que j'aurai de plus amples occasions de le mettre en évidence.

Quelle que puisse être l'influence d'une haute température pour décider le dégagement de certaines proportions de l'acide des hydro-sulfates, ce n'est pas certainement la seule cause qui rende efficace ce dégagement, puisqu'il ne laisse pas de se réaliser dans les eaux sulfureuses, à mesure qu'elles se refroidissent, et lorsqu'elles sont déjà parvenues à l'équilibre de température avec l'atmosphère.

J'ai tâché de faire ressortir l'influence de l'air atmosphérique, en introduisant des quantités égales d'une solution d'hydro-sulfate de soude dans des bocaux qui contenaient, soit de l'eau privée d'air, soit de l'eau aérée, et vérifiant comparativement, à l'aide du papier imprégné d'acétate de plomb, le degré d'activité de l'expansion sulfureuse aux températures ordinaires.

Pour imiter même plus fidèlement nos eaux sulfureuses, on a souvent employé, dans ces appréciations, un hydro-sulfate de soude, légèrement alcalin; je l'appellerai l'hydro-sulfate n° 1. D'au-

tres fois on a mis en œuvre de l'hydro-sulfate bien cristallisé et comme neutre. Ce sera l'hydro-sulfate n° 2.

L'eau non aérée dont on faisait usage, était obtenue en faisant bouillir, pendant un quart-d'heure au moins, de l'eau récemment distillée; elle était versée toute bouillante dans de petits cols droits destinés aux expériences; on les fermait à l'instant même avec de bons bouchons de liége, préparés d'avance, et on les immergeait dans des vases pleins d'eau ordinaire, de manière à ce qu'ils en fussent entièrement couverts.

Le refroidissement du liquide occasionait une contraction, et par conséquent un vide que remplissait l'eau extérieure en s'insinuant à travers le bouchon; mais cette portion d'eau aérée, qui se mêlait ainsi avec l'eau bouillie, ne pouvait être, comme on voit, que très-faible, et l'on s'en est surtout assuré, en vérifiant que la même eau dont le refroidissement s'était opéré dans des flacons bouchés à l'émeri et tout-à-fait pleins, ne se comportait pas autrement.

Lorsque l'eau contenue dans les cols droits était refroidie, on y versait une goutte de la solution d'hydro-sulfate par once de liquide; on achevait de remplir avec de l'eau non aérée; et le bouchon de liége étant légèrement enfoncé, de manière à chasser une partie du liquide sans qu'il y restât une bulle d'air, on agitait un peu pour mêler l'hydro-sulfate avec le liquide, précaution indispensable à

la réussite de l'expérience. Le bouchon était alors enlevé; le léger espace qu'il avait occupé recevait ainsi une mince couche d'air, ce qu'on ne pouvait éviter. Le col droit était immédiatement recouvert du papier d'acétate de plomb; on avait soin de le maintenir légèrement humecté, en déposant par-dessus quelques gouttes d'eau, et l'on recouvrait d'un obturateur de verre qui s'appliquait assez exactement. Il est facile de voir que toutes ces précautions étaient prises pour prévenir autant que possible l'accès de l'air extérieur.

Quelquefois on poussait le scrupule jusqu'à immerger complètement dans l'eau le vase recouvert de son papier réactif et de son obturateur.

Tant qu'on a ainsi opéré avec de l'eau non aérée, l'effet brunissant, conséquence de l'expansion sulfureuse, ne s'est manifesté sur le papier réactif que très-faiblement, avec une extrême lenteur et après un bon nombre d'heures.

Il est même vraisemblable que, malgré l'étroitesse de ses limites, l'effet en question n'était dû qu'à une fort petite quantité d'air dont il n'avait pas été possible de dépouiller l'eau, car il faut convenir que cette tendance de l'eau à absorber et à retenir de l'air dans les bornes de leur affinité respective, est tellement efficace, qu'il est singulièrement difficile d'obtenir de l'eau qui en soit complètement privée.

Ce qui met hors de doute qu'en effet l'air est le principal agent de cette expansion sulfureuse toute

minime qu'elle était, c'est que, lorsque la teinte brune du papier d'acétate de plomb n'augmentait plus, quoique le liquide conservât encore le caractère sulfureux, on ne trouvait plus à ce liquide ni odeur sulfureuse, ni la faculté d'émettre un fluide sulfureux, même après l'avoir agité, pourvu que ce fût avant de découvrir le bocal. Pour faire naître cette odeur et activer de nouveau l'expansion sulfureuse, il suffisait de l'agiter un instant au contact de l'air.

Ces expériences qui jusque-là avaient été exécutées avec l'hydro-sulfate n° 1, furent renouvelées en employant l'hydro-sulfate n° 2; elles offrirent alors comme différences à constater, plus d'intensité, et surtout plus de promptitude dans l'expansion du fluide brunissant l'acétate de plomb; à tel point qu'une teinte brune se montrait déjà très-sensiblement dans ce dernier cas au bout d'une heure, tandis qu'il fallait avec l'autre hydro-sulfate de sept à huit heures pour qu'elle se prononçât au même degré. Nous verrons bientôt le parti que la théorie peut tirer de cette différence.

Quelque bornées que soient les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air atmosphérique, comme cette expansion sulfureuse est elle-même très-lente et très-faible, on aurait pu penser qu'un peu d'acide carbonique s'insinuant dans l'eau opérait la décomposition d'un peu d'hydro-sulfate. On a éloigné cette cause d'indécision en faisant agir sur ces eaux hydro-sulfatées

artificielles de l'air privé d'acide carbonique, au moyen d'un lavage convenable à l'eau de chaux.

Pour cela on faisait d'abord bouillir l'eau distillée. La laissant refroidir ensuite à l'abri de l'air, on l'aérait après cela, en la faisant traverser par un courant d'air atmosphérique provenant d'un bocal, où il se trouvait en contact avec l'eau de chaux. On y introduisait alors des proportions déterminées d'hydro-sulfate, et plaçant à l'ouverture, mais hors du contact du liquide, le papier d'acétate de plomb, on tenait note du temps nécessaire pour lui imprimer une teinte donnée.

L'eau sulfureuse aérée suivant ce mode continuait de favoriser le dégagement sulfureux, comme si la précaution d'éloigner l'acide carbonique n'avait pas été prise, et gardait ses avantages sur l'eau non aérée observée comparativement, à tel point que, si la première produisait dans l'espace de quatre heures une teinte donnée, il fallait attendre plus de vingt-quatre heures pour l'obtenir de l'autre.

L'on pouvait déduire de ces expériences que l'acide carbonique n'était nullement nécessaire pour opérer la décomposition de l'hydro-sulfate, ni pour encourager l'expansion gazeuse. Il suffisait, pour ce dernier effet, qu'un fluide élastique se dégageât du sein même du liquide, et, à ce titre, il était facile de pressentir que l'acide carbonique s'y prêterait de la même manière, in-

dépendamment de la faculté qu'il possède incontestablement de s'emparer de la base des hydro-sulfates.

On a introduit en effet une goutte de la solution d'hydro-sulfate dans l'eau distillée légèrement acidulée par l'acide carbonique, et plaçant à l'ouverture du bocal du papier d'acétate de plomb, on a pu se convaincre que l'effet brunissant se prononçait avec encore plus de célérité. C'est que dans ce cas, une portion de l'acide hydro-sulfurique est éliminée par l'acide carbonique, et son expansion est facilitée par le concours d'un gaz moins soluble que lui.

Lorsque, au lieu d'aciduler ainsi de l'eau privée d'air, on avait fait prendre l'acide gazeux à de l'eau commune aérée, le dégagement était accéléré de beaucoup. Dans ce nouvel assortiment se retrouvaient en effet deux causes de décomposition et d'expansion, dont l'efficacité respective avait été appréciée séparément dans les expériences précédentes.

Dans tous ces essais, la déperdition du principe sulfureux se montrait, toutes choses égales, beaucoup plus active, lorsqu'on employait l'hydro-sulfate n° 2, que dans les cas de l'hydro-sulfate n° 1. Il était dès-lors évident que cet excès d'alcali, que nous avons dit caractériser ce dernier hydro-sulfate pour mieux imiter les eaux sulfureuses de la nature, exerçait une certaine influence pour retenir le principe sulfureux.

Le plus ou moins de facilité que présenteront les eaux sulfureuses pour exhaler une odeur forte, et laisser dissiper leur principe sulfureux, dépendra bien moins de leur richesse en principe sulfureux, que de la manière d'être de cet ingrédient et de l'efficacité avec laquelle d'autres matériaux de ces eaux tendront à le détruire, à le retenir, ou à l'entraîner en partie en expansion.

Ainsi les eaux sulfureuses qui seront en même temps acidules, et qui, en cette dernière qualité, émettront à leur bouillon des bulles d'acide carbonique plus ou moins abondantes, en seront d'autant plus disposées à répandre une forte odeur sulfureuse, et à cesser bientôt d'offrir le caractère sulfureux. Dans ce cas, l'acide carbonique contribuera doublement au phénomène comme décomposant l'hydro-sulfate, et comme favorisant l'expansion de l'acide hydro-sulfurique.

Les eaux qui dans leur cours auront pu s'aérer fortement offriront les mêmes dispositions, et le devront également, soit à l'oxigène dénaturant une portion de l'ingrédient sulfureux, soit au dégagement de gaz azote entraînant l'autre partie.

Qu'on ne juge donc pas de la prééminence de telle source sulfureuse comparée à telle autre, par l'intensité de l'odeur sulfureuse que répand la première. Cette odeur n'est qu'une conséquence de l'expansion sulfureuse, et cette expansion est elle-même subordonnée à des causes étrangères au principe sulfureux.

Bien plus, j'ai pu me convaincre qu'une eau exhale d'autant moins l'odeur sulfureuse, et se montre d'autant moins propre à brunir le papier d'acétate de plomb placé à distance, qu'elle est plus riche en principe sulfureux, et qu'elle tient en dissolution de plus grandes proportions d'hydro-sulfate. Voici comment ce résultat a pu être mis en évidence.

On a mis en expérience trois bocaux pleins d'eau, mais avec des proportions très-différentes d'hydro-sulfate. Le premier contenait une once de liquide, le second et le troisième six onces chacun. On avait ajouté aux deux premiers quatre gouttes de solution d'hydro-sulfate, tandis que le troisième en avait reçu vingt gouttes. Les trois bocaux avaient été recouverts au même instant d'un papier d'acétate de plomb, que l'on maintenait en position en plaçant dessus une éponge mouillée.

L'effet brunissant produit sur les trois papiers étant apprécié cinq heures après, on découvre qu'il est très-prononcé sur le flacon qui renferme six onces de liquide et quatre gouttes de dissolution sulfureuse, sensiblement moins sur le flacon tenant quatre gouttes de dissolution sur une once d'eau, mais qu'il se montre à peine sur le flacon chargé de vingt gouttes de la même solution. Cependant si l'on plonge le même papier réactif dans les trois liquides, on observe que le caractère sulfureux se maintient encore très-prononcé dans

chacun d'eux, et, de plus, qu'il est bien plus intense dans les bocaux qui avaient fourni une moindre expansion sulfureuse, notamment dans l'eau chargée de vingt gouttes de liquide brunissant.

Si l'on découvre les trois bocaux lorsque la teinte brune du papier réactif ne fait plus de progrès, on ne leur trouve pour ainsi dire aucune odeur, même après les avoir agités avant de les découvrir ; mais si cette agitation s'effectue au contact de l'air, bientôt l'odeur sulfureuse se montre très-développée dans le bocal qui contient six onces d'eau et quatre gouttes de solution d'hydro-sulfate très-faible dans le vase qui tient le moins de liquide, à peine perceptible dans le liquide le plus chargé d'hydro-sulfate.

Les causes de ces différences sont faciles à apprécier. Quant aux deux bocaux qui ont même quantité d'hydro-sulfate, on voit bien que l'expansion brunissante et l'odeur sulfureuse ne sont plus développées dans celui des deux qui contient plus de liquide, que parce qu'il recèle une plus grande quantité d'air, et que l'émission d'azote est par conséquent plus abondante.

Si la liqueur la plus chargée d'hydro-sulfate a un désavantage si marqué, n'est-ce pas que l'introduction de ce sel dans l'eau affaiblit la propriété qu'a ce liquide de retenir de l'air en dissolution ? Je me suis convaincu, en effet, de la justesse de cette interprétation, en m'assurant, par

l'expérience, que de deux quantités égales d'eau à qui l'on a fait prendre des quantités inégales d'hydro-sulfate, celle qui est la plus chargée donne moins d'azote que l'autre par l'ébullition, ce qui ne peut avoir lieu que parce qu'elle avait pris ou retenu de moindres quantités d'air.

Telle paraît donc être, sous ce rapport, la différence entre nos eaux sulfureuses, si faiblement chargées d'hydro-sulfate, et une dissolution concentrée de ce sel, qu'à l'égard de cette dernière, la réaction de l'air qui en change la nature ne s'exerce qu'à la surface, et de dehors en dedans, au lieu que pour nos eaux cette réaction développe ses effets dans toute la masse du liquide, à raison de l'air qui s'y trouve disséminé. On voit dès-lors pourquoi une solution d'hydro-sulfate peut être beaucoup plus odorante, quoiqu'elle soit bien moins chargée de sel.

Lorsque, dans les essais de ce genre, on compare des quantités égales d'eau aérée, tenant par once de liquide une goutte d'hydro-sulfate de soude pur, mais en ajoutant à l'un des bocaux une double proportion de soude caustique, on reconnaît bientôt que cette addition contrarie singulièrement l'expansion du principe sulfureux, car le papier d'acétate de plomb, qui répond à l'hydro-sulfate pur, est déjà fortement noirci, lorsque plus de vingt-quatre heures après, celui qui couvre le vase où l'on a mis un excès d'alcali, n'offre pas même encore une teinte aussi noire.

Le sous-carbonate de soude introduit dans ces eaux hydro-sulfatées à la place de l'alcali caustique et dans les mêmes proportions, se comporte comme étant sensiblement moins propre à retarder l'expansion sulfureuse, quoiqu'il soit vrai de dire que, dans ce cas, cette expansion s'effectue avec plus de lenteur que si le sous-carbonate n'y fût pas intervenu.

En revanche, il suffit de faire prendre à ces eaux hydro-sulfatées artificielles un ou deux grains de bicarbonate de soude par once de liquide, pour voir le papier réactif noircir en quelques momens, comme si l'on s'était servi d'une eau acidulée; tout annonce que c'est, du moins en partie, à l'émission spontanée d'une portion de l'acide du bicarbonate, qu'on doit attribuer dans ce cas, et la plus grande célérité dans la manifestation de la teinte brune, et son intensité plus prononcée que dans l'eau simplement aérée.

SECTION V.

Des conséquences à déduire de l'action de l'air sur les eaux sulfureuses hydro-sulfatées.

Les faits que nous avons recueillis relativement à l'action de l'air sur nos eaux sulfureuses ne sont pas à beaucoup près sans importance. Ils conduisent manifestement à des conséquences très-propres à éclairer divers points de l'histoire natu-

relle de ces eaux et de leur application thérapeutique. J'indiquerai principalement les rapports de ces faits, 1° avec le signalement des eaux sulfureuses hydro-sulfatées dont ils écartent certaines illusions; 2° avec certains phénomènes des eaux sulfureuses dont ils fournissent l'interprétation la plus légitime; 3° avec la conservation de ces eaux dont ils suggèrent les ressources les plus positives; 4° avec leur administration qui peut en recevoir une plus grande efficacité; 5° enfin avec l'analyse de ces sortes d'eaux minérales dont ils serviront à faire mieux apprécier certains résultats.

I. Parmi les circonstances qui ont engagé puissamment les chimistes à admettre que les eaux sulfureuses sont principalement redevables de leurs vertus à l'acide hydro-sulfurique libre, l'on doit compter surtout l'odeur distinctive de cet acide qu'elles exhalent à leur bouillon, lors même qu'elles se bornent à recéler un hydro-sulfate.

La teinte noire que l'argent acquiert plus ou moins vite dans l'atmosphère dont ce bouillon est entouré, ne permettait guère de révoquer en doute qu'il se dégage spontanément de ces sources des quantités plus ou moins grandes du gaz acide en question. Il était difficile, en effet, de résister à des preuves aussi patentes de l'existence de l'acide hydro-sulfurique libre avant de connaître la véritable cause de ce dégagement. Comment se serait-on refusé à admettre qu'une eau sulfureuse con-

tient son ingrédient sulfureux, du moins en partie, à l'état libre et non combiné, lorsque ce gaz vient s'offrir ainsi de lui-même autour des sources?

Il n'est cependant nullement possible de méconnaître aujourd'hui que ce peut n'être là qu'un prestige. On ne saurait douter désormais que malgré des indices aussi formels et des apparences aussi entraînantes, une eau sulfureuse ne puisse devoir ses propriétés à la présence d'un hydro-sulfate, et ne puisse contenir par conséquent la totalité de son ingrédient sulfureux sous forme saline et dans un état de combinaison. Les observations mentionnées sont décisives à cet égard. Il serait difficile, ce me semble, de ne pas envisager comme suffisantes les preuves que j'ai fournies des causes de cette expansion gazeuse qui est si propre à faire prendre le change, dans le cas où l'eau ne contient cependant son ingrédient sulfureux qu'à l'état salin.

Puisque la manifestation de l'acide hydro-sulfurique libre et son dégagement du sein d'une source sulfureuse peuvent dépendre, pour la réalité du phénomène et pour son degré d'activité, de l'aération plus ou moins grande de l'eau, ce qui n'est qu'une circonsance accessoire, il est évident qu'on ne saurait accueillir ce dégagement d'acide hydro-sulfurique comme caractère propre au signalement des eaux hydro-sulfuriquées, qui sont réputées tenir leur ingrédient sulfureux à l'état libre, du moins en partie. Il est encore évi-

dent que l'intensité d'odeur qu'exhalera une source ne sera pas un indice direct de sa richesse en ingrédient sulfureux : elle pourra se borner à indiquer une aération plus abondante.

Ce mode de décomposition, dont l'air est doublement l'agent, conduit à envisager les eaux hydrosulfatées comme capables d'agir partiellement, du moins sur l'économie, à l'instar des eaux hydrosulfuriquées, d'autant plus qu'elles sont plus aérées. Cette réaction s'exerçant dans toute la masse du liquide, dégage sur tous les points du gaz azote entraînant une petite proportion d'acide hydrosulfurique libre, qui, au contact de la peau, ne peut manquer de produire le mode d'impression qui lui est propre. Ce genre d'effet, comme on voit, complique passablement le phénomène, et entoure de difficultés inattendues l'observation du mode d'action thérapeutique de ces eaux.

II. Les eaux sulfureuses étant administrées sous forme de bains, les phénomènes qu'on aura à observer pourront être sensiblement variables avec des eaux de nature identique, suivant la disposition des canaux qui conduiront les eaux dans les baignoires ; en d'autres termes, suivant que les conditions favoriseront plus ou moins efficacement l'aération de l'eau.

Nulle part je n'ai pu observer les effets d'une aération active aussi nettement qu'aux bains de Molitg. Dès que le baigneur est plongé au milieu de ces eaux limpides si douces, si onctueuses, si

agréables, il ne tarde pas à voir la surface du corps se tapisser d'une infinité de petites bulles gazeuses. Souvent j'y constatai qu'en restant dans une position inclinée, je ressentais à la région du dos la sensation d'un corps léger s'élevant en contact avec la peau. C'étaient précisément des bulles gazeuses qui, dans leur ascension, devenaient de plus en plus volumineuses, et grandissaient en s'adjoignant celles qu'elles trouvaient sur leur passage. Il m'était facile de recueillir ce gaz dont les bulles adhéraient à la surface de la peau, de vérifier même avec quel degré de promptitude elles se reproduisent. Les épreuves analytiques auxquelles je le soumis, témoignèrent avec évidence que c'était du gaz azote. J'en ai déjà fait mention dans mon Mémoire sur le dégagement de ce gaz du sein des eaux sulfureuses. Il est démontré maintenant que cette quantité de gaz ne provenait pas en totalité de la source elle-même, et le phénomène pourra être reproduit à volonté toutes les fois qu'on aura affaire à une eau riche en principe sulfureux.

Si je n'ai pas observé le même phénomène auprès d'autres eaux, d'ailleurs très-puissamment sulfureuses, c'est qu'à Molitg la chute rapide de l'eau dans les baignoires, sous forme de gerbes éparpillées, favorisait l'introduction d'une grande quantité d'air dans l'eau. Les baignoires y sont très-profondes; les robinets qui donnent l'eau sont placés à la partie supérieure; un réser-

voir de 1, 85 m. de hauteur y recueille les eaux de la source, qui s'écoulent ainsi dans les baignoires avec une puissante pression. Tout cela est très-propre à favoriser l'effet en question. Que cette pression n'eût pas existé, qu'on eût fait arriver l'eau par la partie inférieure de la baignoire, et le dégagement gazeux eût été bien certainement moindre. On voit d'après cela comment il faudrait s'y prendre pour l'activer aux lieux où il se prononce à peine, si l'on avait quelque intérêt à le faire.

Il est fort possible que quelques médecins, ayant eu à noter cette émission de bulles nombreuses du milieu des bains sulfureux, aient attaché à leur manifestation une certaine importance. Nous savons maintenant que ce phénomène ne se prononce qu'au détriment du principe sulfureux lui-même, et que toutes les conditions qui tendent à fortifier l'émission bulleuse tendent aussi à user plus rapidement et à détruire plus complètement l'ingrédient le plus actif de ces eaux.

Ce sont là bien certainement des données qu'il faudra prendre souvent pour guide, surtout quand il s'agira de sources faiblement sulfureuses. Si l'on ne modère pas convenablement pour elles le phénomène de l'aération des eaux, nul doute qu'on ne s'expose à faire disparaître, en un instant, le principe sulfureux, et qu'on ne coure le risque d'administrer, à la place de bains sulfureux, des bains tout-à-fait différens. Il est facile de pressentir

comment ce principe devra être pris en considération dans la construction des thermes où l'on utilisera des eaux sulfureuses, et comment il pourra réclamer des dispositions différentes selon les cas.

Je ne prétends pas énoncer, d'ailleurs, que cette manifestation abondante de gaz azote, que l'adhérence de ses bulles à la peau, soient des phénomènes tout-à-fait indifférens à l'influence thérapeutique des eaux sulfureuses. Je ne pense pas que, dans l'état actuel de la science, il y ait aucun moyen d'émettre une opinion sur ce point avec connaissance de cause. Tout semble nous dire que les impressions dont la faiblesse apparente pourrait autoriser à ne tenir aucun compte, peuvent exercer cependant sur l'économie animale un ascendant salutaire, que leur durée, leur fréquence ou les dispositions de la sensibilité réaliseraient utilement.

Il n'est pas étonnant que nous soyons si peu avancés sur ces matières. Ce genre d'effets n'a encore arrêté, que je sache, l'attention d'aucun observateur. Nous ignorons complètement ce qu'on peut attendre de l'impression du gaz azote sur la peau, au milieu d'un tel concours de circonstances. Dans l'appréciation, il ne faudra pas perdre de vue que le gaz azote de ces eaux entraîne avec lui de petites proportions d'acide hydro-sulfurique; et si l'on découvrait que cette mise en liberté de l'azote n'est pas sans efficacité, il ne faudrait pas négliger de rechercher quelle est la part qui peut

revenir au gaz acide qui lui est associé. Ces sortes d'évaluations, qu'on n'avait pas même tentées jusqu'à présent, puisqu'on ignorait même l'existence du phénomène, me semblent pouvoir exercer désormais la sagacité des médecins qui, placés près des sources sulfureuses, étudient avec habileté leurs effets sur l'économie. Ils pourront aspirer à vérifier jusqu'à quel point les vertus de ces eaux peuvent être modifiées par cette abondante émission de bulles d'azote; car il leur sera facile, d'après ce qui a été dit, de modérer ou d'activer le phénomène comme à volonté.

III. La médecine emploie souvent les eaux sulfureuses loin des lieux où la nature nous les offre. Pour que ces applications ne soient pas tout-à-fait illusoires, il faut que ces eaux puissent supporter le transport et conserver, avec une certaine ténacité, leur principe actif. La juste appréciation des causes qui détruisent ce principe doit donc être un préliminaire indispensable à l'adoption des mesures qui en seront le plus sûrement conservatrices.

On sait, en effet, que les eaux sulfureuses exportées et conservées avec les précautions communes, ne tardent guère à n'offrir plus rien de sulfureux. Il est admis que celles qui tiennent l'acide hydrosulfurique libre, sont plus facilement dénaturées, le principe sulfureux étant censé plus expansif sous cette forme. S'il en est qui résistent plus longtemps à cette altération, on l'attribue à une plus

grande fixité que l'ingrédient sulfureux doit tenir de sa combinaison. Ce que nous avons exposé ne permet pas de douter que, même dans le cas des hydro-sulfates, il n'y ait des déperditions expansives.

Il doit être désormais reconnu que la quantité d'air atmosphérique que l'on a fait prendre à l'eau ou dont elle a pu se saisir, décidera principalement de la destruction du principe sulfureux. Cette quantité d'air variera nécessairement suivant la manière d'introduire l'eau dans les bouteilles, suivant l'espace que le liquide n'occupera point, suivant le degré de perfection avec lequel tout accès sera interdit à l'air.

Je ne doute nullement qu'il n'y ait pour la conservation de la même eau, une notable différence, selon qu'on aura rempli les bouteilles à l'aide d'un syphon, en amenant le liquide jusqu'au fond du vase sans le contact de l'air, ou en immergeant le vase dans la source elle-même. Bien certainement, dans ce dernier cas, l'eau sera plus chargée d'air, et conséquemment plus disposée à cesser d'être sulfureuse. On sait dans quelles faibles proportions les eaux sulfureuses, même les plus riches, contiennent leur principe caractéristique, et l'on doit en déduire l'importance que doit avoir pour la conservation des eaux peu sulfureuses, toute précaution qui tend à affaiblir l'intervention de l'air. La juste appréciation des proportions suivant lesquelles le principe sulfureux existe dans une eau

et des quantités d'air que cette eau peut prendre à l'aide de telle ou telle manipulation, sera un guide sûr pour prévoir jusqu'à quel point le caractère sulfureux pourra persister. Tout cela est susceptible de calcul. L'art de conserver les eaux sulfureuses dans des bouteilles pour les employer loin des sources qui les fournissent, sinon avec toute leur vertu primitive, du moins avec un degré d'efficacité peu différent, peut donc améliorer successivement ses manœuvres en partant des données que nous avons exposées, ou que du moins nous avons laissé entrevoir.

IV. Rien n'est plus commun, dans les établissemens thermaux qu'alimentent des sources sulfureuses, que d'avoir à utiliser des eaux dont la température est trop élevée au-dessus de celle que le corps humain peut supporter, ou que réclament les indications pour lesquelles on les emploie. On est forcé, dans ce cas, d'en provoquer le refroidissement, et on le fait communément à l'aide de dispositions qui, laissant trop de prise à l'air, dénaturent plus ou moins complètement le principe sulfureux, et peuvent ainsi exposer un eau puissamment sulfureuse dans son état primitif, à n'être plus qu'une eau chaude, suivant que sa température trop élevée la réduit à subir une plus grande réfrigération.

Souvent même on a recours au mélange d'une certaine quantité d'eau froide. Il est peu de sources sulfureuses dont la température soit telle, que leurs

eaux puissent être employées immédiatement. Cette méthode de refroidissement est sans doute plus expéditive, mais elle n'est pas sans inconvéniens. Non-seulement elle étend les matériaux actifs d'une plus grande quantité de véhicule, ce qui en affaiblit déjà la vertu, mais encore elle introduit avec l'eau froide une plus grande quantité d'air pour dénaturer promptement le principe sulfureux. Je la croirais cependant encore préférable à celle qui met en œuvre une longue exposition à l'air pour produire le refroidissement. De faciles recherches exécutées sur les lieux serviraient à motiver la préférence.

Les eaux des bains d'Arles, dans les Pyrénées-Orientales, sont éminemment sulfureuses au sortir de la montagne. Si je les compare aux eaux de Molitg, sous le rapport des quantités d'ingrédient sulfureux que leur analyse respective y a signalées, j'observe que les premières dépassent sensiblement les secondes. Le même volume de liquide m'a donné, pour les eaux d'Arles (grande source), 0,06429 gr. d'hydro-sulfate de soude, et pour les eaux de Molitg 0,0604 gr. Cependant les eaux de Molitg passent pour être très-sulfureuses; et, si l'on en croyait leur réputation, les eaux d'Arles le seraient à peine. C'est qu'on en juge, et l'on a presque raison d'en agir ainsi, par les qualités sensibles de ces eaux au moment où l'on en fait usage. Il est très-vrai qu'alors les eaux d'Arles ont conservé à peine quelques vestiges de leur prin-

cipe sulfureux.... D'où peut venir une si grande différence? C'est que les eaux de Molitg n'offrant, à leur bouillon, qu'une température de 30, 3° R., sont immédiatement utilisées avec tous les matériaux sulfureux dont la nature les a dotées; au lieu que l'eau d'Arles, sortant de terre avec 49° R. de température, doit perdre environ 18° R. de température avant d'être mise en œuvre, ce qui rend le refroidissement fort lent et dénature presque complètement leur élément sulfureux.

Je puis tenir le même langage sur les eaux du Vernet. Si je consulte les résultats de leur analyse comparée, je les trouve sensiblement plus riches en principe sulfureux, même que les eaux des bains d'Arles. J'y ai reconnu jusqu'à 0,07557 d'hydro-sulfate de soude, en agissant sur la même quantité de liquide. Il en serait bien autrement si on se bornait à explorer ces eaux dans les baignoires, où on ne les trouve plus que très-faiblement sulfureuses. C'est que, pour elles aussi, il a fallu obtenir un refroidissement de 11° R., et que ce refroidissement s'est opéré sans défense sous l'influence de l'air.

Si les eaux du Vernet l'emportent sensiblement sur les eaux d'Arles par leur qualité sulfureuse, lorsqu'on en fait usage sous forme de bains, les causes de cette supériorité ne sauraient être équivoques. Non-seulement elles possèdent plus d'ingrédient sulfureux dans leur état naturel, non-

seulement elles n'ont à subir qu'un refroidissement moindre, mais encore le bouillon de la source y est plus rapproché de l'établissement, et le refroidissement s'y effectue de manière à donner moins de prise à l'air, l'eau arrivant dans le bassin par la partie inférieure.

Le mode de réfrigération pratiqué aux bains d'Arles est, en effet, le plus mal-entendu possible. L'eau sulfureuse y tombe continuellement, de plusieurs mètres de hauteur, dans un vaste bassin construit en plein air. Il est facile d'entrevoir toute la défaveur de ces diverses circonstances pour la conservation du principe sulfureux.

Aux bains d'Arles, comme au Vernet, l'unique moyen de conserver aux eaux toute leur richesse en matériaux sulfureux, sera d'en opérer la réfrigération au degré nécessaire avec le plus de célérité possible, et en les préservant du contact de l'air. Le principe étant admis, la méthode se présente comme d'elle-même.

Il faudra amener ces eaux, du bouillon de la source à l'établissement, à travers des canaux de fonte ou de zinc, dont les dimensions soient telles qu'ils donnent à l'air le moins d'accès possible; disposer ces canaux dans un conduit extérieur où l'on établira un courant d'eau froide, de manière à rendre la réfrigération efficace et prompte; prolonger enfin, si le cas l'exige, cet appareil réfrigérateur, à l'aide de circonvolutions habilement ménagées comme celles d'un serpentin, afin qu'à l'em-

bouchure des canaux les eaux ne présentent plus que la température désirée.

Sans doute des dispositions analogues trouveront une juste application dans un grand nombre d'établissemens thermaux. Mais il pourra arriver aussi que le bouillon de la source existe dans l'intérieur même de l'établissement, comme on l'observe aux bains d'Escaldas et à Molitg, et que le volume des eaux étant trop borné pour suffire d'une manière continue aux besoins de l'établissement, on soit réduit à les rassembler dans un réservoir, pour les approprier ensuite à ces besoins. On conçoit que la méthode de réfrigération doit être alors un peu différente.

Toutes les fois que, par la disposition des lieux, on sera obligé de rassembler les eaux des sources sulfureuses dans des réservoirs et d'en opérer là même le refroidissement, il conviendrait, ce me semble, que l'eau arrivât dans le réservoir par le fond; que ce réservoir, s'il est destiné à offrir de vastes dimensions, eût sa capacité comme divisée, dans le sens de la hauteur, par des espèces de diaphragmes percés au milieu, dans le but de contrarier le contact de l'air et la transmission de ses molécules à travers la masse du liquide; que l'on pût faire circuler de l'eau froide à travers l'eau sulfureuse, dans des conduits métalliques dont la surface se développerait proportionnellement à la réfrigération qu'on veut obtenir. On aurait ainsi réfrigération prompte,

contact de l'air très-gêné, et ce sont là, comme on a vu, les conditions le plus sûrement conservatrices du principe sulfureux.

Qu'on ne dise pas que ce sont là des conseils minutieux, et que les eaux sulfureuses n'ont pas eu besoin de toutes ces précautions pour rendre des services signalés! Il est certain que jusqu'ici on a souvent mis en œuvre les eaux sulfureuses d'une manière fort vague, si j'en juge par ce que j'ai eu occasion d'observer. Il est certain que l'analyse la mieux faite d'une eau sulfureuse peut être sans la moindre utilité pour servir de guide à son emploi. Qu'importe, en effet, que l'analyse la trouve riche en principe sulfureux, si on n'en fait usage qu'à la suite d'un refroidissement au contact de l'air, qui aura usé tout son principe actif, bouleversé sa nature, et qui l'aura placée fort au-dessous des eaux les plus faibles? A tout prendre, si l'on continuait de ne tenir aucun compte des changemens survenus dans la constitution d'une eau sulfureuse, par l'effet du refroidissement et du contact de l'air, il serait décidément préférable de tenter l'analyse de cette eau lorsqu'elle est déjà amenée dans la baignoire, et prête à porter son impression sur l'économie malade, au lieu d'aller la puiser à son point d'émergence et chargée encore de principes que bientôt elle n'aura plus. Ce genre d'étude serait au moins plus utilement comparatif pour les calculs de la thérapeutique.

Une température trop élevée, comme entrainant

la nécessité d'un refroidissement plus ou moins étendu, n'est pas la seule condition qui expose les eaux sulfureuses à ces altérations plus ou moins profondes que leur imprime l'influence de l'air; il arrive aussi, quoique plus rarement, que l'eau sulfureuse étant d'une température trop basse pour être administrée sous forme de bains, demande à être chauffée jusqu'au point convenable. Si cette caléfaction s'effectue au contact de l'air, il en résulte également une destruction du principe caractéristique de ces eaux, qui peut transformer une eau très-sulfureuse en un liquide n'ayant rien ou presque rien de sulfureux. S'il en est ainsi, les effets obtenus de l'administration de ces eaux ne sauraient être légitimement classés parmi les attributions des eaux sulfureuses.

La source sulfureuse de Nossa, près de Vinça, n'ayant au sortir de la roche qu'une température de 18°, 8 R., ne peut être employée en bains qu'autant qu'on lui fait prendre quelques degrés de plus de chaleur. L'on a adopté le parti de rassembler ses eaux dans un réservoir couvert, et d'en faire chauffer une partie dans une chaudière placée sur un foyer. La précaution qui a été prise de fermer l'ouverture de la chaudière à l'aide d'un couvercle n'intercepte pas assez le contact de l'air de manière à annuler son action destructive du principe sulfureux. Aussi ces eaux qui ne contiennent guère, dans leur état naturel, que la moitié de l'ingrédient sulfureux qui leur est commun avec les eaux de

Molitg, demandent une investigation délicate pour qu'on y retrouve des traces de ce genre de matériaux lorsqu'elles ont rempli les baignoires.

Dans ces sortes de cas, la manière la plus avantageuse de chauffer ces eaux avec le moins de risques pour leurs matériaux sulfureux, me semblerait être de les faire circuler à travers les circonvolutions d'un serpentin aplati, qui serait immergé lui-même dans une chaudière d'eau bouillante, et de proportionner le développement de l'appareil caléfacteur, ou la rapidité de l'écoulement, à la température qu'on se propose d'obtenir.

Si ce procédé se présente comme facilement praticable dans les lieux où les sources sont peu abondantes, il serait bien préférable, dans les grands établissemens, de chauffer, à la vapeur, l'eau minérale renfermée dans ses réservoirs, en y faisant concourir les autres genres de précautions qui tendent à prévenir le trop facile renouvellement de l'air dans ces eaux.

Il y a long-temps que l'altérabilité des eaux sulfureuses sous l'influence de l'air a été signalée. Je ne sache pas qu'on en ait tenu sérieusement compte dans l'administration de ces eaux. Il me semble cependant que la chose est d'une haute importance. Si les données que l'expérience m'a permis de recueillir, notamment à l'égard des eaux hydro-sulfatées, que tout me porte à regarder comme les plus communes, contribuent à faire sentir plus fortement l'utilité de toutes les précau-

tions qui tendent à affaiblir l'action de l'air sur ces eaux, il en résultera, j'espère, de notables améliorations dans leur administration habituelle; il y aura un moindre contraste entre les eaux sulfureuses, telles que la nature les donne ou que l'analyse les a reconnues, et les mêmes eaux telles que l'air les a faites lorsqu'on les emploie.

V. L'influence exercée par l'air sur les eaux sulfureuses, considérée dans les diverses circonstances que nous avons fait ressortir, tend évidemment à modifier quelques résultats de l'analyse de ces eaux, soit en dévoilant les véritables causes de la formation de certains produits, soit en apprenant à attacher moins d'importance à la manifestation de certains matériaux, soit enfin en signalant certaines causes d'illusion relativement à la nature intime de ces eaux. L'émission du gaz azote, l'expansion de l'acide hydro-sulfurique comme débris d'un hydro-sulfate, le rapport entre l'ingrédient sulfureux qui disparaît, et quelques composés nouveaux qu'on suppose se former à ses dépens, etc., tels sont les principaux phénomènes de ce genre.

Depuis que Pearson, Garnet, Lambe et autres, eurent signalé, dans quelques eaux minérales, la présence de l'azote, on dut attacher à ce résultat une importance d'autant plus grande, que, méconnaissant quelles pouvaient être les causes réelles de l'association de ce gaz, on devait être naturellement porté à la regarder comme une circonstance

influente, et comme un accident très-propre à modifier les vertus des sources qui s'offraient en possession de ce caractère.

Il n'y eut plus moyen de regarder la présence de l'azote comme un accident de certaines eaux sulfureuses, à la suite du Mémoire que je publiai à ce sujet en 1821, et où je crois avoir démontré que la manifestation de ce gaz est un phénomène général se liant à l'existence même des eaux sulfureuses, ou du moins d'un certain ordre de ces eaux.

Il est ainsi devenu évident qu'on peut s'attendre à extraire de l'azote de toutes les eaux sulfureuses, et qu'il n'y aurait lieu à être étonné qu'autant qu'on n'en extrairait pas. Les observations que j'ai retracées dans le présent Mémoire ont ajouté à ce premier résultat, que la quantité d'azote que l'analyse retirera d'une eau sulfureuse est destinée à être pour la même eau, extrêmement variable, qu'elle se montrera plus ou moins grande selon qu'on aura puisé l'eau à tel ou tel point de son cours, ou selon qu'on aura pris plus de précautions pour prévenir l'introduction de l'air.

On ne voit pas, dès-lors, que l'évaluation exacte du volume du gaz azote qu'on extrairait d'une eau sulfureuse conserve autant d'importance que certains chimistes continuent d'y attacher, comme on l'aperçoit aux analyses le plus récemment faites des eaux d'Enghien [1].

[1] *Journ. de pharm.*, 1826, p. 342. Longchamp, *Anal. de l'eau min. sulf. d'Enghien*, p. 114.

Il est certain, du moins, que l'analyste pourrait à volonté agrandir ou diminuer ces proportions; il est certain qu'après avoir épuisé l'eau d'azote par une première opération, il lui sera facile d'en obtenir de nouvelles quantités par une seconde; il est certain enfin que, tant que le liquide retiendra une quantité suffisante d'ingrédient sulfureux, pourvu qu'il éprouve le contact de l'air, il en attirera de nouvelles quantités pour en restituer les débris sous forme de gaz azote.

Dans quelques analyses d'eaux sulfureuses exécutées postérieurement à la publication de mon premier Mémoire sur le dégagement du gaz azote du sein de ces eaux, on a signalé, en effet, l'existence d'hydro-sulfates; mais on a également noté comme phénomène concomittant le dégagement d'une certaine quantité d'acide hydro-sulfurique libre. On en a conclu, ou du moins on a laissé entendre que c'était sous cette double forme que l'ingrédient caractéristique de ces eaux concourait à leur constitution.

Il est aisé de voir, d'après les faits que nous avons dévéloppés, que ce peut n'être là qu'une conclusion erronée. Lors même que la totalité de l'acide hydro-sulfurique se trouverait combinée dans l'eau et sous forme saline, il ne laisserait pas d'y en avoir une partie qui s'échapperait sous forme expansive entraînée par l'azote, et l'on peut, à volonté, réaliser, d'une manière continue, ce dégagement jusqu'à l'épuisement complet de l'hydro-

sulfate, pourvu que l'eau puisse reprendre de l'air; qu'elle tienne de l'acide carbonique ou un bicarbonate; en un mot, pourvu qu'il y ait passage d'un gaz à travers la masse du liquide.

L'analyste tenu ainsi en éveil sur les causes de cette émission d'acide hydro-sulfurique, ne se contentera plus de constater le phénomène pour en conclure qu'une partie de l'ingrédient sulfureux est à l'état de liberté dans les eaux soumises à son examen; il sentira le besoin d'écarter ce motif de déception, et il aura recours à d'autres modes d'investigation pour constater, sans équivoque, l'existence de l'acide hydro-sulfurique libre, et par conséquent le caractère *hydro-sulfuriqué* de l'eau.

Dans l'analyse d'une eau sulfureuse, on détermine communément les proportions du principe sulfureux, en puisant immédiatement au bouillon de la source, un volume déterminé de liquide, et le précipitant, soit avec le nitrate d'argent, soit avec un sel de plomb, mais avec les attentions que commande la nécessité d'obtenir, dans son plus grand état de pureté, le sulfure métallique qui s'est produit. L'on s'élève par le calcul des proportions du soufre à celles de l'acide hydro-sulfurique; et si cet acide est contenu dans ces eaux combiné avec des bases, on détermine, sans peine, la quantité de sel qui en résulte : mais lorsque, après l'évaporation de ces eaux, on s'occupe de l'évaluation des matériaux fixes, on tâche encore de faire

la part du principe sulfureux en recherchant quelle est, parmi les sulfates que l'on découvre, la portion qui représente l'hydro-sulfate primitif, et l'on diminue d'autant la quantité de sulfate que l'on attribue à ces eaux dans leur état naturel.

En suivant cette marche, on suppose que la totalité de l'hydro-sulfate a subi, par l'effet d'une évaporation prolongée, sa transformation en sulfate. On a vu cependant qu'il doit y avoir, à cet égard, une cause notable d'incertitude, puisqu'une partie de l'acide de l'hydro-sulfate se dissipe, entraîné par le gaz azote, pendant que l'oxigénation d'une autre partie de l'hydro-sulfate s'effectue. Il en résulte, comme on voit, quelques modifications à introduire dans les appréciations analytiques dont les eaux sulfureuses peuvent être l'objet.

SECTION VI.

Des effets de l'acide arsenieux sur les eaux sulfureuses.

Les chimistes ont bien cherché à déterminer, dans l'analyse des eaux minérales sulfureuses, si l'acide hydro-sulfurique s'y trouve à l'état libre ou à l'état de combinaison; mais les moyens que jusqu'ici ils avaient utilisés dans ce but, étaient généralement d'un emploi trop embarrassant pour qu'on pût les approprier aux analyses d'indication qui, devant être pratiquées sur les lieux, n'admettent

que des procédés d'une exécution simple et dont l'effet puisse se prononcer nettement et promptement.

Si l'on avait disposé d'un moyen analytique remplissant convenablement ces dernières conditions, nul doute qu'on ne serait pas resté, avec autant de persévérance qu'on l'a fait, dans l'opinion que les eaux sulfureuses doivent communément leurs propriétés à la présence de l'acide hydro-sulfurique libre, et uniquement retenu en dissolution dans ces eaux, à l'instar de l'acide carbonique dans les eaux acidules. Il eût suffi, en effet, même d'un rapide examen, pour se convaincre que le plus souvent cet acide hydro-sulfurique se présente dans les eaux sulfureuses uni à une base et formant un hydro-sulfate.

Dans mes recherches sur les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, j'ai utilisé, dans ces vues, quelques aptitudes de l'acide arsenieux. J'ai mis à contribution la faculté qu'il a de colorer instantanément en jaune la solution aqueuse de l'acide hydro-sulfurique libre, en faisant naître bientôt après un précipité de même teinte, qui est réputé de l'orpiment, au lieu que si on le fait agir sur une dissolution d'hydro-sulfate neutre, la teinte jaune ne se montre qu'autant qu'on ajoute un acide plus puissant qui oblige l'acide hydro-sulfurique à sortir de son état de combinaison.

Cette double manière de se comporter de ce réactif a assez bien rempli mes intentions. Je lui dois

d'avoir pu constater comme caractère des eaux sulfureuses que j'ai examinées, qu'elles recèlent des hydro-sulfates sans acide hydro-sulfurique libre, et d'avoir vu ce signalement se reproduire avec une constance qui devait naturellement me suggérer qu'il en serait probablement ailleurs comme dans les Pyrénées-Orientales, et que ce qu'on avait pris jusque-là pour l'état le plus ordinaire des eaux sulfureuses pourrait bien être une sorte d'état d'exception.

Quelques-uns des effets que produit la solution d'acide arsenieux comme instrument de l'analyse d'indication, m'avaient paru d'abord des anomalies propres à affaiblir la confiance que les indications fournies par cet agent méritaient d'inspirer. Ce n'a été que lorsqu'il m'a été permis de mieux apprécier l'action de l'air sur les eaux sulfureuses, que les causes de ces anomalies m'ont été dévoilées, et que j'ai cru être en droit d'envisager comme suffisantes les lumières que j'attendais de ce réactif.

Si l'on projette, sur une eau sulfureuse des Pyrénées-Orientales, quelques gouttes d'une solution d'acide arsenieux, le liquide conserve sa limpidité et sa transparence; nul changement ne se manifeste spontanément. Mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide hydro-chlorique, à l'instant même se développe une teinte jaune d'autant plus vive, que l'eau essayée est plus sulfureuse; le liquide se trouble immédiate-

ment, et il se produit un précipité jaune qui se rassemble au fond du vase.

Je n'ai trouvé aucune exception à ce genre d'effets. Toutes ces eaux que l'on sait être d'ailleurs décidément alcalines et verdissant fortement le sirop violat, se sont comportées exactement de la même manière. Je me sentis porté à en déduire que toutes recélaient uniquement des hydro-sulfates.

Les autres eaux sulfureuses des Pyrénées, que j'ai eu à examiner comme termes de comparaison, ont précisément donné lieu à la même observation. Telles ont été les eaux de Baréges, de Saint-Sauveur, de Cauterets et de Bagnères-de-Luchon. On a rempli de ces eaux de petits flacons à bouchon usé à l'émeri, on a versé par-dessus quelques gouttes d'acide arsenieux, et, fermant hermétiquement les flacons, on a attendu quelque temps, ainsi qu'on l'avait pratiqué avec les eaux des Pyrénées-Orientales, pour apprécier les résultats de la réaction. Plusieurs jours ont pu s'écouler sans qu'aucun changement se soit manifesté dans le liquide. Si l'on introduisait alors dans les flacons quelques gouttes d'acide acétique, à l'instant se produisait la teinte jaune, indice de la réaction de l'acide hydro-sulfurique mis en liberté.

Certaines eaux sulfureuses naturelles, essayées par le même réactif, paraissent se comporter bien autrement. La teinte jaune s'y développe, dit-on, spontanément, sans qu'il soit nécessaire d'y faire

intervenir un acide étranger. S'il en est ainsi, ces eaux doivent recéler de l'acide hydro-sulfurique libre, et, comme tel, directement décomposable par l'acide arsenieux.

Cette observation de la teinte jaune se développant immédiatement dans ces sortes de cas, a été faite entre autres, par Wittering, sur les eaux de *Caldas-la-Raynha*, en Portugal; par Fourcroy et autres, sur les eaux d'Enghien, etc. [1].

Je dois cependant avertir que si l'acide arsenieux, agissant sur une eau sulfureuse, ne manifeste la teinte jaune que d'une manière lente et avec le concours de l'air, on ne serait pas en droit de conclure que l'eau contient l'acide hydro-sulfurique libre; car cette teinte jaune apparaît également, mais peu à peu, sous l'ascendant des conditions indiquées, quoiqu'il n'y ait réellement dans l'eau qu'un hydro-sulfate.

Lorsque j'eus constaté, sur nos eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, d'un côté, qu'elles perdent à la distillation une partie de leur acide hydro-sulfurique, tout en conservant la faculté de précipiter en noir les sels de plomb, de l'autre, que, même aux températures de l'atmosphère, il s'en échappe de l'hydrogène sulfuré qui noircit le papier d'acétate de plomb placé à distance, je conçus, je l'avoue, quelques scrupules sur la justesse des indications fournies par l'acide arsenieux, et je fus

[1] Fourcroy, *Analyse de l'eau d'Enghien*, p. 154.

tenté de croire que nos eaux tenaient partie de leur acide hydro-sulfurique à l'état libre, quoique l'acide arsenieux refusât de l'annoncer.

Dans l'intention de vérifier jusqu'à quel point cette présomption pouvait être fondée, je traitai comparativement un hydro-sulfate de soude, que son état cristallin annonçait être sans excès d'acide. Bien différent en cela de ce qu'on a nommé le bi-hydro-sulfate de cette base, ce sel se rapporte, par sa composition, aux sous-carbonates alcalins que l'on devrait nommer de vrais carbonates. Il me semblait que si ce sel se comportait comme nos eaux sulfureuses, nous serions autorisés à penser que ces eaux recélaient un hydro-sulfate d'une constitution analogue.

C'est, en effet, ce que l'expérience a confirmé. Cet hydro-sulfate, pris en dissolution dans l'eau, n'est coloré en jaune par l'acide arsenieux, qu'autant qu'on ajoute d'un autre acide, et laisse encore dégager spontanément une partie de son propre acide, même aux températures de l'atmosphère, ainsi que le témoigne le papier d'acétate de plomb.

Les effets de l'acide arsenieux, sur la solution aqueuse de cet hydro-sulfate de soude, ont cependant présenté quelques anomalies dont les causes me paraissent maintenant faciles à assigner, et dont il convient de tenir compte, si l'on veut que les indices fournis par ce réactif ne jettent pas dans quelque illusion.

Si, après avoir introduit une très-faible solution de cet hydro-sulfate dans un flacon, on l'agite avant qu'il soit entièrement plein, de manière à aérer efficacement le liquide, et si l'on ajoute alors quelques gouttes d'une solution d'acide arsenieux, en achevant de remplir le flacon et le tenant après cela exactement fermé, on voit communément se développer peu à peu une nuance jaune, et l'on serait porté à croire que le réactif est infidèle, puisqu'il indique la présence d'acide hydro-sulfurique libre dans un liquide où l'on n'a admis cependant qu'un hydro-sulfate, si l'on n'avait égard aux phénomènes précédemment exposés, de la décomposition des eaux hydro-sulfatées par l'air atmosphérique.

La décomposition qu'annonce la teinte jaune est évidemment subie par cette portion d'acide hydro-sulfurique qui s'échappe dans les cas ordinaires avec le gaz azote, et qui, restant ici en présence de l'acide arsenieux, se prête à la réaction d'où résulte le sulfure jaune d'arsenic.

Cela est si vrai, qu'ayant tenu plusieurs jours dans un flacon fermé qui en était rempli, une légère dissolution d'hydro-sulfate mêlée d'acide arsenieux, sans que la nuance jaune se fût montrée, il a suffi d'ouvrir le flacon, d'aérer le liquide par l'agitation, pour voir cette même teinte se développer quelque temps après, mais avec lenteur. L'observation de Fourcroy, que la teinte jaune produite par l'acide arsenieux sur l'eau d'En-

ghien était très-marquée vingt-quatre heures après l'addition du réactif [1], ne tendrait-elle pas à faire penser que du moins une partie de l'effet doit être attribuée à la cause que je viens de mentionner?

Ce genre d'anomalie qu'on peut avoir à observer lorsqu'on emploie l'acide arsenieux dans l'analyse d'indication des eaux sulfureuses, m'avait plusieurs fois embarrassé dans mes recherches, et je n'ai pu m'en rendre raison que lorsque j'ai connu les effets de l'air sur des eaux semblables à celles que j'avais eu à examiner. C'est ce qui m'est arrivé, notamment aux bains de Molitg.

J'avais constaté que l'acide arsenieux agissant sur ces eaux, ne développait la teinte jaune qu'autant qu'on ajoutait un autre acide. Cependant je vis dans un essai cette même nuance se prononcer distinctement d'une manière spontanée. Ce résultat tendait à changer mes idées sur la manière d'être du principe sulfureux de ces eaux, ou du moins sur le degré d'utilité des indications fournies par l'acide arsenieux. L'expérience fut renouvelée en tenant l'eau sulfureuse mêlée d'acide arsenieux dans un flacon à bouchon usé à l'émeri; aucune teinte jaune n'apparut même après vingt-quatre heures, à moins qu'on ne fît intervenir alors un autre acide. N'est-il pas maintenant éminemment probable que la manifestation de la teinte jaune, dans

[1] *Anal. de l'eau sulf. d'Enghien*, p. 154.

l'essai où elle se présentait comme exception, provenait de ce que l'eau essayée avait dû être plus efficacement aérée dans les manipulations qu'elle avait subies?

Si l'acide arsenieux peut rendre de notables services à l'analyse d'indication des eaux sulfureuses, pour distinguer, dans la plupart des cas, si ces eaux sont hydro-sulfatées, ou tiennent de l'acide hydro-sulfurique libre; il n'en faut pas moins reconnaître que ce réactif est moins délicat que d'autres, pour constater l'existence d'un principe sulfureux dans ces eaux : c'est-à-dire, que certaines eaux sulfureuses peu chargées peuvent s'annoncer décidément comme étant sulfureuses, si on les essaie par d'autres agens, alors même que l'acide arsenieux seul, ou aidé d'un acide, ne fournirait que des indications négatives.

Ainsi, l'expérience m'a démontré que les sels de plomb, la solution aqueuse d'acide antimonieux, mais surtout le tartrate antimonié de potasse, et le nitrate ammoniacal d'argent peuvent dénoter la présence d'un ingrédient sulfureux dans des cas où l'acide arsenieux est décidément impuissant. C'est ce qui m'est arrivé, par exemple, dans l'examen des eaux de la Preste.

Il n'est pas sans importance pour l'analyste d'avoir à sa disposition des réactifs d'une efficacité fort inégale, pour faire ressortir la présence des matériaux sulfureux. La comparaison de leurs effets ne se borne pas à témoigner alors l'existence de ces

matériaux, elle se prête encore à des évaluations quantitatives.

C'est dans ce sens que j'ai cherché a établir le rapport d'efficacité entre les divers réactifs susceptibles d'être mis en œuvre, pour signaler la présence de l'acide hydro-sulfurique, soit libre, soit combiné. J'en ai consigné les résultats dans les deux tableaux suivans, espérant qu'ils ne seront pas sans utilité.

J'ai pu remarquer d'abord que l'acide arsenieux jaunissait très-sensiblement la solution aqueuse d'acide hydro-sulfurique, lors même que ni l'acide sulfureux, ni la solution de chlore ne produisaient aucun changement appréciable. Le premier de ces trois réactifs décélerait donc le caractère sulfureux d'une eau minérale qui serait vainement éprouvée par les deux autres.

Une circonstance m'a surtout frappé dans l'observation des effets de l'acide arsenieux sur la solution de l'acide hydro-sulfurique, c'est que lorsque la proportion d'acide hydro-sulfurique était trop faible pour que la réaction dont la teinte jaune est l'ouvrage se réalisât, il suffisait de l'addition d'un autre acide, tel que le sulfurique, l'hydro-chlorique, etc., pour voir paraître la couleur jaune. Les choses semblaient se passer dans ce cas, comme si l'acide hydro-sulfurique eût dû être éliminé d'une combinaison, et néanmoins il s'y trouvait entièrement libre.

Quelle peut être la véritable cause du phéno-

nène, et pourquoi l'intervention d'un troisième acide rend-elle plus efficace la décomposition des deux autres qui sont déjà en présence ? On serait tenté de penser que l'acide hydro-sulfurique, lorsqu'il est réduit à de trop faibles proportions, résiste à la décomposition, comme étant retenu trop puissamment par l'eau. L'addition d'un autre acide, en occupant de préférence l'action attractive de l'eau, relâcherait le lien qui défend l'acide hydro-sulfurique, et favoriserait d'autant la réaction en vertu de laquelle il est décomposé par l'acide arsenieux. Lorsqu'il est question d'affinités que la diminution des masses affaiblit au point de les rendre impuissantes, il peut suffire d'un léger changement pour leur imprimer quelque efficacité.

On ne peut se dissimuler qu'une semblable circonstance limite, jusqu'à un certain point, le parti qu'on peut tirer de l'acide arsenieux pour les besoins de l'analyse d'indication des eaux sulfureuses. Non-seulement il n'indiquerait pas les *très-petites* proportions d'acide hydro-sulfurique qui peuvent exister dans les eaux, mais encore il peut causer quelque illusion, en laissant croire à l'existence d'un hydro-sulfate, par suite de la manifestation de la nuance jaune après l'addition d'un acide. Il est vrai que ce genre d'embarras ne peut concerner que les eaux *bien faiblement sulfureuses*. Dans le grand nombre de celles que j'ai eu à examiner, il s'est fait sentir à peine deux ou trois fois. On doit même ajouter que ce qu'on ne peut pas

obtenir de l'acide arsenieux dans ces sortes de cas, il n'est guère possible de l'attendre de quelque autre moyen disponible dans l'état actuel de la science.

Tableau de l'efficacité comparative de certains réactifs, pour indiquer la présence de l'acide hydro-sulfurique combiné, ou des hydro-sulfates dans les Eaux sulfureuses.

Quantités d'hydro-sulfate de soude ajoutées à 1,0 d'eau.	INDICES FOURNIS PAR		
	L'acide arsenieux avec le concours de l'acide acétique.	Le tartrate antimonié de potasse.	Le nitrate ammoniacal d'argent.
0,001	Teinte jaune très-décidée.	Précipité jaune orangé très-décidé.	Précipité noir.
0,0002	Teinte jaune.	Précipité jaune orangé.	Précipité brun foncé.
0,0001	Teinte jaune sensible.	Teinte jaune orangée très-décidée.	Précipité brun très-sensible.
0,00005	Teinte jaune très-faible.	Teinte jaune orangée très-sensible.	Teinte brune faible.
0,000025	Teinte jaune à peine appréciable.	Teinte jaune aisément appréciable.	Teinte brune encore sensible.
0,00001	0	Teinte jaune aisément appréciable.	Teinte brune à peine appréciable.
0,000005	0	Teinte jaune encore appréciable.	0
0,0000025	0	Teinte jaune à peine appréciable.	0
0,000001	0	0	0

Tableau de l'efficacité comparative de certains réactifs, pour indiquer la présence de l'acide hydro-sulfurique libre dans les Eaux sulfureuses.

Quantités d'eau ajoutées à 1 partie d'une solution aqueuse d'acide hydro-sulfurique tenant son propre volume de cet acide.	INDICES FOURNIS PAR			
	L'acide arsenieux.	L'acide arsenieux, après l'addition d'acide sulfurique ou hydro-chlorique.	La solution aqueuse d'acide antimonieux.	Le tartrate de potasse antimonié.
10 d'eau.	Teinte jaune très-décidée.		Teinte jaune orangée plus foncée.	Teinte jaune orangée encore plus intense.
20	Teinte jaune sensible.		Teinte jaune orangée prononcée.	Teinte jaune orangée plus décidée.
30	Teinte jaune à peine sensible.	Le liquide jaunit très-sensiblement et se trouble.	Teinte jaune orangée très-sensible.	Teinte jaune orangée très-prononcée.
40	0	Teinte jaune sensible.	Teinte jaune orangée très-sensible.	Teinte jaune orangée plus sensible que la précédente.
60	0	Teinte jaune encore appréciable.	Teinte jaune orangée sensible.	Teinte jaune orangée prononcée.
100	0	Teinte jaune à peine perceptible.	Teinte jaune orangée encore sensible.	Teinte jaune orangée très-appréciable.
140	0	0	Teinte jaune difficilement appréciable.	Teinte jaune encore appréciable.

Nota. Quand l'acide hydro-sulfurique fait un peu moins que 1/140 du liquide et que les réactifs mentionnés cessent de provoquer des effets sensibles, le suracétate de plomb continue de produire un nuage brun très-prononcé et le nitrate d'argent fait paraître un nuage brun encore plus décidé.

SECTION VII.

De l'action des acides sur nos eaux sulfureuses.

Il ne suffisait point d'avoir constaté que nos eaux sulfureuses contiennent l'acide hydro-sulfurique sous forme de combinaison saline. Cette combinaison pouvait être un simple hydro-sulfate ou un hydro-sulfate sulfuré, et c'est ce qu'il importait de vérifier. Ce qu'on sait des changemens que le contact de l'air imprime à la constitution des hydro-sulfates simples, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, et de la facilité avec laquelle l'hydro-sulfate se transforme dans ce cas en hydro-sulfate sulfuré, tendrait à faire admettre que, lors même que les eaux sulfureuses naturelles ne prendraient primitivement, dans les entrailles de la terre, qu'un hydro-sulfate, cette action oxigénante qu'exerce nécessairement sur elles l'air entraîné par ces eaux, oxigénation dont le dégagement d'azote est une suite, serait bien de nature à convertir, dans le trajet, cet hydro-sulfate en hydro-sulfate sulfuré.

Ce sont même, très-probablement, des considérations théoriques de ce genre qui ont fait avancer par certains chimistes que les eaux sulfureuses qui tenaient l'acide hydro-sulfurique combiné ne recélaient point un hydro-sulfate, mais bien un hydro-sulfate sulfuré, c'est-à-dire, un composé salin dont la base est saturée par un acide qui con-

tient plus de soufre que ne peut en retenir l'acide hydro-sulfurique réduit sous sa forme gazeuse.

Cet excès de soufre que l'acide hydro-sulfurique ne peut posséder qu'en vertu de la combinaison dont il fait partie, transforme, comme on sait, cet acide en un acide nouveau qui est à l'égard de l'acide hydro-sulfurique lui-même, ce qu'est l'acide hypo-sulfureux dans ses rapports avec l'acide sulfureux. Une telle différence dans la constitution de cet hydracide pourrait bien n'être pas sans influence sur les effets que ces sortes de composés peuvent produire sur l'économie vivante; et l'on ne saurait méconnaître l'intérêt qu'il doit y avoir à faire ressortir cette circonstance de constitution chimique pour s'élever ainsi, par la suite, à l'appréciation du genre d'efficacité thérapeutique qui peut revenir à ces divers composés.

Nysten avait soutenu, entre autres, que les eaux sulfureuses ne contiennent point de véritable hydro-sulfate, mais bien un hydro-sulfate sulfuré; *car*, dit-il, *il n'existe point d'eau minérale naturelle qui dégage de l'hydrogène sulfuré par les acides sans précipiter du soufre* [1]. J'ignore si ce médecin chimiste avait devers lui quelque exemple du phénomène qu'il donnait d'une manière si positive comme constant. Je suis bien sûr du moins que la généralité de son assertion est le plus souvent en défaut.

M. Thénard lui-même avait avancé dans la pre-

[1] *Préf. du Traité de mat. méd. de* Schwilgué, t. I, p. XII.

mière édition de son *Traité de Chimie*, publié en 1816, que l'hydro-sulfate des eaux minérales n'était jamais pur, *et devait toujours être plus ou moins sulfuré*[1]. Il est évident que cet illustre chimiste ne fondait ce sentiment que sur des vues purement théoriques. Ce qui le démontre, c'est que, guidé par quelques résultats de l'analyse directe obtenus plus récemment, il n'a plus compris les hydro-sulfates sulfurés au nombre des matériaux des eaux minérales. Il s'est borné à accueillir parmi ceux qui caractérisent les eaux sulfureuses l'acide hydro-sulfurique et les hydro-sulfates[2].

C'est ce point de fait que je me suis surtout proposé d'éclaircir, en faisant agir les acides sur nos eaux sulfureuses. A cet égard, je n'ai demandé à ces réactifs que de faire ressortir si la combinaison dont l'acide hydro-sulfurique fait partie s'y présente sans offrir de soufre en excès à la constitution de cet acide. Non-seulement il m'a été démontré qu'en effet telle est la constitution de l'hydro-sulfate contenu dans nos eaux, qu'il y est sans excès de soufre, mais j'ai été amené encore, par ces sortes d'épreuves, à signaler certaines causes d'illusions qui seraient parfois capables de vicier ces sortes d'appréciations, si on n'était convenablement prévenu.

En employant les acides dans le but que j'indi-

[1] *Traité de chimie*, 1re édit., t. IV, p. 170.

[2] 4e édition, t. III, p. 180.

que, il est évident qu'il faut également éviter ceux qui peuvent produire des sels peu solubles avec certains matériaux des eaux minérales, tels que les acides sulfurique, oxalique, etc., et ceux qui, réagissant sur la nature de l'acide hydro-sulfurique lui-même, ne sépareraient du soufre qu'en détruisant cet acide, ce qui est le propre des acides nitrique, sulfureux, etc. Les acides appropriés au genre d'exploration qui nous occupe seront donc les acides hydro-chlorique ou acétique qui n'offrent aucun de ces inconvéniens.

Si l'on vient à projeter de l'acide hydro-chlorique ou de l'acide acétique sur les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, on ne voit se manifester dans aucun cas le moindre vestige de *précipitation instantanée*. Les effets du réactif se bornent, pour le moment, à aviver l'odeur sulfureuse de ces eaux, à la rendre plus intense. A ces traits on ne peut s'empêcher de conclure qu'en effet ces eaux contiennent l'acide hydro-sulfurique dans un état de combinaison qui voile ses propres caractères, et que les composés salins dont il y fait partie ne recèlent que la quantité de soufre nécessaire à sa propre constitution ; en un mot, que ces eaux renferment des hydro-sulfates, et non des hydro-sulfates sulfurés [1].

[1] Plusieurs causes très-différentes peuvent provoquer dans les eaux sulfureuses une précipitation, qui, les rendant troubles et laiteuses, simule jusqu'à un certain point la séparation du

Ce genre d'effets que j'avais eu constamment à vérifier sur les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales se sont reproduits également sur les

soufre, soit qu'elle se réalise spontanément, soit qu'elle survienne comme effet de certains réactifs : 1°. Fourcroy faisant agir sur l'eau d'Enghien de l'acide sulfurique, vit l'odeur sulfureuse s'exalter à l'instant même et la transparence ne se troubler qu'après quelques minutes. Ce manque de coïncidence des deux phénomènes l'amena à reconnaître que la plus grande partie du produit insoluble qui venait de se former, n'était que du sulfate de chaux produit de l'opération. (*Anal. de l'eau sulf. d'Enghien*, pag. 105.) 2°. Les eaux sulfureuses qui tiendraient également en dissolution des carbonates terreux, se troubleront spontanément au contact de l'air, et sous l'influence de toutes les causes capables d'éloigner l'excédant d'acide carbonique en vertu duquel ces carbonates sont tenus en dissolution. C'est ce qui arrive notamment aux eaux d'Enghien, ainsi que l'ont remarqué la plupart des observateurs qui se sont occupés de ces eaux. 3°. Il arrive quelquefois que, dans une même localité, l'eau de deux sources conserve très-bien sa limpidité à l'air tant que chacune d'elles reste isolée, tandis que bientôt après qu'on les a mélangées, leur transparence disparaît et l'aspect laiteux se prononce plus ou moins fortement. Les composés insolubles qui apparaissent dans ces cas, sont évidemment les produits de certaines réactions qui se passent entre divers matériaux des deux liquides. C'est ce qu'avait remarqué Bayen dans son *Analyse des eaux de Luchon*, de la réaction des eaux de la *Grotte* ou de la *Reine*, avec celles de la *Source froide*, et il avait vérifié que la précipitation observée tenait à ce que les premières de ces eaux contiennent un sous-carbonate alcalin, au lieu que la source froide entraîne un hydro-chlorate terreux. (*Anal. de l'eau de Bagnères-de-Luchon*, p. 34.)

eaux sulfureuses de quelques autres régions de la chaîne pyrénéenne lorsque j'ai eu à les éprouver; telles sont celles de Barèges, Saint-Sauveur, Cauterets et Bagnères-de-Luchon.

De tels résultats s'accordent parfaitement avec ceux que d'autres expérimentateurs avaient obtenus, soit en agissant sur des eaux sulfureuses de la même chaîne de montagnes, soit en traitant des eaux sulfureuses de régions fort différentes.

Bayen, essayant les eaux de Bagnères-de-Luchon, avait déjà constaté que *les acides n'y produisaient aucun changement* [1]. Suivant Kirwan, on n'aurait jamais trouvé dans les eaux sulfureuses de l'hydro-sulfate sulfuré (hepar); tandis qu'on y aurait aperçu quelquefois de l'hydro-sulfate (hépatule) [2]. J'ai compulsé dans ces vues un fort grand nombre d'analyses d'eaux sulfureuses, pour découvrir comment elles se comportent lorsqu'elles sont soumises à l'action des acides; j'ai toujours vu que ce genre d'action était fort éloigné de déposer en faveur de l'existence des hydro-sulfates sulfurés.

Des données aussi décisives et aussi persévérantes semblent m'autoriser à conclure que, quel que puisse être l'ascendant de la théorie pour suggérer l'existence des hydro-sulfates sulfurés dans les eaux qui contiennent l'acide hydro-sulfurique sous forme de combinaison, l'expérience directe tient

[1] *L. C.*, p. 44.

[2] *An Essay on the analysis of min. wat.*, p. 62.

un langage fort différent, et ne paraît accueillir que la présence des hydro-sulfates.

Il faudra donc reconnaître, relativement à ce point de la doctrine des eaux minérales, que la présence des hydro-sulfates sulfurés n'a jusqu'ici été manifestée dans aucune eau sulfureuse d'une manière décisive, soit parce que ce genre de composés n'en fait jamais réellement partie, soit parce qu'on a négligé de les faire ressortir par des procédés analytiques à l'abri de tout reproche.

Comment se fait-il qu'une solution concentrée et incolore d'un hydro-sulfate alcalin quelconque ne saurait rester quelques instans au contact de l'air, et subir l'action de l'oxigène sans se colorer sensiblement, et se transformer en hydro-sulfate sulfuré, tandis qu'une solution très-étendue du même hydro-sulfate, telle que nous l'offrent les eaux sulfureuses naturelles, se dérobe à ce genre de transformation, quoiqu'elle subisse l'action de l'air, jusqu'à l'entier épuisement de tout principe sulfureux? Tout semble annoncer qu'une telle différence est subordonnée à la densité même du liquide. On dirait que l'eau étant peu chargée d'hydro-sulfate, peut s'aérer assez efficacement pour que l'azote enlève cette portion d'acide hydro-sulfurique dont le soufre serait en excès dans la constitution de l'hydro-sulfate sulfuré. Dans ce sens ce ne serait pas en un hypo-sulfite neutre que se métamorphoserait enfin l'hydro-sulfate, mais bien en un sous-hypo-sulfite. C'est en effet ce que j'ai pu

conclure de quelques essais que je mettrai en œuvre dans la section suivante.

Les acides hydro-chlorique ou acétique ne donnant lieu, comme on a vu, à la formation d'aucun précipité instantané lorsqu'on les a fait agir sur nos eaux sulfureuses, j'ai cru être en droit d'en déduire la non-existence d'un hydro-sulfate sulfuré. Il est très-vrai cependant que ces mêmes eaux ne demandent à la suite de l'action des acides qu'un certain temps de repos pour laisser apercevoir un léger dépôt de soufre. C'est un fait qui a été noté par les expérimentateurs les plus exacts, que les eaux sulfureuses qui, exposées au contact de l'air, laissent déposer spontanément quelque peu de soufre, se montrent, toutes choses égales, plus disposées à favoriser cette précipitation lorsqu'on a fait agir sur elles un acide. Bayen en avait fait la remarque dans ses recherches sur les eaux de Bagnères-de-Luchon [1]. Elle a été renouvelée par Deyeux sur les eaux d'Enghien [2], et l'on doit regarder comme bien établi que, malgré que les acides n'occasionent aucun trouble instantané dans la plupart des eaux sulfureuses, ils ne laissent pas de favoriser la formation d'un dépôt de soufre qui se montre au bout d'un certain temps, mais qui reste fort léger, lors même qu'il s'agit des eaux les plus riches.

[1] *Opusc. chim.*, t. I, p. 34.

[2] Fourcroy, *Anal. de l'eau d'Enghien*, p. 21.

D'où peut provenir ce soufre dont les acides provoquent la précipitation? Ne pourrait-on pas dire qu'il dérive de la décomposition d'un hydro-sulfate sulfuré, et que, si la transparence du liquide n'a pas été sensiblement troublée à l'instant même, c'est que le soufre s'y trouvant en trop petite quantité, et dans un état de trop grande atténuation, n'a pu se rassembler au fond du vase qu'après un temps suffisant? Comment enfin, cette intervention des acides favorise-t-elle la manifestation du soufre à l'état combustible? Les expériences que j'ai tentées m'ont fait aisément trouver la réponse à ces questions.

Ce que j'avais entrevu en traitant directement les eaux sulfureuses naturelles, j'ai cherché à le mettre en évidence, en faisant usage d'une eau sulfureuse artificielle. J'ai composé cette eau en faisant dissoudre 0,1 gramme d'hydro-sulfate de soude cristallisé, ne précipitant nullement par les acides, dans 250 grammes d'eau distillée, aérée, pour les cas où cette dernière circonstance n'était pas contraire.

Exp. I^re^. — J'ai pris une certaine quantité de cette eau hydro-sulfatée artificielle, et, la traitant dans un vase clos par l'acide acétique, je n'ai pu voir sa transparence se troubler instantanément le moins du monde; mais après quelque temps le liquide avait pris un aspect légèrement opale, et j'ai pu me convaincre qu'il tenait alors en suspension des molécules de soufre.

Exp. II. — Opérant sur la même eau dans un second essai, et faisant agir également sur elle l'acide acétique sans qu'il y eût le moindre indice de précipitation, je la soumis immédiatement à l'ébullition, après quoi j'attendis vainement la précipitation du soufre. La transparence du liquide se montra inaltérable, même en restituant le contact de l'air. Tout principe sulfureux avait disparu.

Exp. III. — Pour que le liquide se trouble, et qu'il y ait précipitation sensible de soufre, l'intervention d'un acide n'est pas indispensable, il suffit que le liquide soit soumis au contact de l'air; mais dans ce cas il faut bien plus de temps, et le précipité est toujours sensiblement moindre.

Exp. IV. — L'eau hydro-sulfatée artificielle se trouble plus fortement si elle est contenue dans un flacon fermé que l'on ouvre de temps en temps, et que l'on agite pour mieux aérer le liquide, que si on laisse le vase constamment ouvert.

Exp. V. — Si l'on emploie une eau hydro-sulfatée artificielle privée d'air, et préparée par l'introduction de l'hydro-sulfate alcalin dans de l'eau distillée, récemment soumise à une longue ébullition, et dont le refroidissement s'est opéré à l'abri de l'air, non-seulement l'addition de l'acide acétique ne produit instantanément aucun effet sensible, pas plus que dans les cas précédens, mais encore la transparence du liquide se maintient imperturbable, et nul indice de dépôt de soufre n'est aperçu.

De semblables résultats ne laissent plus de doute sur le genre d'influence exercé par les acides pour favoriser cette précipitation du soufre, et sur les véritables causes de cette précipitation.

N'est-il pas évident en effet que la manifestation du soufre observée dans les cas de ce genre, ne provient que de l'action de l'air sur l'acide hydro-sulfurique rendu libre, et nullement de la décomposition d'un hydro-sulfate sulfuré? Le deuxième essai ne laisse à cet égard aucune sorte d'indécision. Si l'isolement du soufre se fût rattaché à l'existence d'un hydro-sulfate, il n'y aurait eu aucune raison suffisante de sa non-apparition.

Cette action de l'air qui sépare le soufre n'est efficace qu'autant qu'elle s'exerce sur l'acide hydro-sulfurique libre, et les acides ne la favorisent qu'en éliminant cet acide hydro-sulfurique de ses combinaisons salines. La séparation du soufre qui s'effectue dans les eaux sulfureuses sans le concours des acides, pourvu qu'il y ait intervention de l'air, ne doit être attribuée qu'à la décomposition de partie de cet acide hydro-sulfurique qui, se dégageant des liens de la combinaison, est entraîné par l'azote lui-même, et dont l'hydrogène seul est saisi par l'oxigène de l'air qu'il rencontre dans le liquide. Les expériences III, IV et V appuient fortement cette interprétation.

Ainsi s'expliquent quelques phénomènes importans des eaux sulfureuses; ainsi s'élucident cer-

taines anomalies dont ces mêmes phénomènes sont susceptibles.

Quelques eaux sulfureuses, quoique décidément hydro-sulfatées, laissent former le long des canaux qu'elles parcourent des dépôts de soufre plus ou moins abondans. C'est ce qu'on a pu apercevoir dans un grand nombre de sources, notamment aux sources d'Ax, à Bagnères-de-Luchon, etc. Si je n'ai pas remarqué de ces dépôts dans les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, en revanche, il n'en est aucune dont les glaires ne se soient montrées chargées d'une quantité plus ou moins grande de soufre en nature, et le phénomène reconnaît les mêmes causes, du moins en partie.

On n'a pas, ce me semble, suffisamment apprécié jusqu'ici la véritable raison de cette précipitation du soufre au sein de ces eaux. La chose paraissait facile au premier aspect, parce qu'on partait de la supposition que ces eaux se bornaient à tenir l'acide hydro-sulfurique dans son état de liberté. Il était naturel qu'il en fût alors comme d'une dissolution artificielle d'acide hydro-sulfurique qu'on sait se troubler à l'air et déposer du soufre plus ou moins fortement. Le phénomène était assimilé à la formation de ces concrétions de soufre qui se produisent sur les parois des voûtes qui recouvrent le bouillon de certaines sources, ainsi qu'on l'observe à Bagnères-de-Luchon, Aix-la-Chapelle, etc., etc. Il est certain cependant qu'en admettant que la plupart de ces eaux qui laissent ainsi déposer du

soufre ne contiennent point d'acide hydro-sulfurique libre, mais bien un hydro-sulfate, la même théorie se trouvait en défaut.

L'expérience témoigne en effet que l'air atmosphérique agissant par son oxigène sur un hydro-sulfate en dissolution, ne décompose l'acide combiné qu'en le métamorphosant d'abord en un autre acide, dont le soufre primitif continue à faire partie, tout en retenant moins d'hydrogène, et finissant par le convertir en un acide dont l'oxigène est devenu un élément.

Les faits qui viennent d'être signalés me semblent prouver qu'à l'égard des eaux naturelles hydro-sulfatées, cette précipitation de soufre qui nous occupe se rattache à un double mode d'action de la part de l'air contenu dans ces eaux. 1°. L'air que ces eaux entraînent dans leur cours souterrain, et qui se renouvelle d'autant plus qu'elles se rapprochent davantage de leur point d'émergence, dénature par son oxigène une portion de l'hydro-sulfate, en même temps que l'azote enlève une petite quantité d'acide hydro-sulfurique pour s'échapper avec lui. 2°. C'est sur cette portion d'acide hydro-sulfurique qui a rompu le lien de la combinaison que s'exerce l'action d'une autre partie d'air atmosphérique pour en compléter la décomposition et précipiter le soufre.

Il ne serait pas étonnant, dès-lors, que ce phénomène de la précipitation spontanée du soufre et a perte de transparence du liquide qui en est sou-

vent la conséquence, ne fût pas un effet constant pour une même eau sulfureuse, qu'il pût se montrer ou refuser de paraître, suivant certaines conditions; qu'il ne fût pas toujours un indice certain d'une plus grande richesse en ingrédient sulfureux; enfin, qu'on pût, en quelque sorte, provoquer ou contrarier sa manifestation à volonté. Tout cela sera subordonné et au degré d'aération de l'eau, et au temps pendant lequel l'acide hydro-sulfurique, entraîné par l'azote, pourra éprouver l'influence de l'oxigénation exercée par l'air.

Qu'on prenne, par exemple, dix kilogrammes d'une eau sulfureuse hydro-sulfatée naturelle, et qu'on l'expose à l'air en lui faisant présenter une grande surface, ce qui ne peut avoir lieu qu'au détriment de l'épaisseur de la couche; elle se désulfurera complètement sans avoir perdu sa transparence, et sans laisser, pour ainsi dire, déposer du soufre. Si l'on introduit au contraire cette même quantité d'eau dans un vase très-profond, en aérant convenablement le liquide et le disposant en colonne très-élevée, sa transparence ne tardera guère à se troubler, et la précipitation de soufre deviendra manifeste. Pourquoi cette différence? N'est-ce pas que dans ce dernier cas il s'élève de tous les points de la masse liquide des bulles d'azote entraînant de l'acide hydro-sulfurique, et que cet acide hydro-sulfurique ayant à parcourir un long trajet à travers le liquide aéré, en a plus de facilités pour subir l'action de l'oxigène et abandonner son soufre?

Une disposition plus propice encore que la précédente à la manifestation du phénomène, c'est qu'après avoir rempli un flacon d'eau sulfureuse, on le tienne exactement fermé, ne l'ouvrant que quelques instans, par intervalles, dans le dessein de l'aérer par l'agitation, et de restituer ainsi la portion d'air qui s'use progressivement; on conçoit que l'azote chargé d'acide hydro-sulfurique, ne pouvant pas s'échapper du liquide, l'action décomposante de l'air retenu par l'eau, a tout le temps de s'exercer sur cet acide et d'en compléter la décomposition.

Telle me paraît être la principale cause des anomalies que l'on a remarquées dans ce phénomène des eaux sulfureuses qui tantôt se troublent et déposent du soufre, à mesure que leur ingrédient sulfureux disparaît; tandis que souvent aussi elles ont cessé de se montrer sulfureuses, sans rien perdre de leur limpidité primitive.

Dans mes recherches sur nos eaux sulfureuses, j'ai eu occasion, notamment à Molitg, de voir le liquide devenir spontanément opale sans pouvoir me rendre raison du phénomène, et même sans pouvoir le reproduire à volonté. Cette espèce de bizarrerie m'embarrassa, je l'avoue, à cette époque, ses causes n'ayant pu être évaluées qu'à la suite des essais que je viens de signaler. Elle avait également embarrassé Bayen: « Ces eaux, dit-il en parlant de » celles de Bagnères-de-Luchon, présentent un » phénomène qui est peut-être unique, c'est qu'à

» peine sont-elles arrivées par des conduits de bois » dans les baignoires, qu'on les voit se troubler » légèrement, devenir laiteuses; quelquefois aussi » on s'aperçoit qu'une baignoire remplie de ces » eaux a gardé sa limpidité, même après que la » personne qui en a fait usage est sortie du bain[1].» Les faits observés et l'interprétation essayée me semblent offrir la clef de ces anomalies.

SECTION VIII.

Détermination de l'espèce d'hydro-sulfate de soude que contiennent nos eaux.

Après avoir établi dans les essais précédens que l'ingrédient sulfureux de nos eaux n'est ni l'acide hydro-sulfurique libre, ni un hydro-sulfate sulfuré, mais bien un hydro-sulfate de soude, j'ai cru devoir rechercher quelle pouvait être la véritable constitution de ce sel, ou suivant quels rapports l'acide y est uni à la base.

Cette détermination me semblait avoir plus d'un genre d'utilité. Non-seulement il devait en résulter plus de précision dans la manière de concevoir la composition de ces eaux, en leur qualité d'eaux sulfureuses; mais encore je pouvais espérer d'y trouver la solution de certains problèmes qui restaient évidemment à élucider. On y trouvait surtout le moyen de s'élever à une plus exacte imitation de

[1] *L. C.*, p. 30.

ces eaux naturelles toutes les fois que l'on croira pouvoir se contenter de les copier en introduisant dans l'eau des proportions convenables de leur ingrédient sulfureux, indépendamment de cette matière pseudo-organique que j'y ai signalée, et qui n'est guère susceptible d'imitation.

Les chimistes s'accordent généralement à admettre que l'acide hydro-sulfurique s'unit à l'alcali en deux proportions d'où résultent soit des *sous-hydro-sulfates*, soit des *hydro-sulfates neutres*[1]. Ils appellent *sous-hydro-sulfate* le composé salin où la proportion de l'acide est telle qu'en se décomposant réciproquement avec l'oxide alcalin, il en résulte de l'eau, et un sulfure métallique dont le degré de sulfuration correspond au degré d'oxidation de la base. Dans ce qu'ils appellent *hydro-sulfate neutre*, la même proportion de base est censée unie au double d'acide hydro-sulfurique.

Ces combinaisons de l'acide hydro-sulfurique me paraissent avoir été ainsi dénommées moins par égard pour les rapports atomiques de leurs élémens, qu'à raison de certaines analogies qu'on a remarquées entre eux et les prétendus sous-carbonates ou carbonates. Ainsi les sous-hydro-sulfates ont été assimilés aux sous-carbonates, et l'on a comparé les hydro-sulfates neutres aux carbonates neutres ou bicarbonates de certains auteurs.

Nul doute cependant que, dans l'état actuel de la

[1] Thénard, *L. C.*, t. IV, p. 381.

science, ces dernières dénominations ne soient entachées d'une irrégularité formelle. Quelle que soit l'aptitude des prétendus sous-carbonates alcalins à laisser prédominer les propriétés alcalines, leur constitution est bien celle des *carbonates neutres;* puisque un atome de base y est uni à un atome d'acide, et que dans les doubles décompositions dont ils sont si souvent les agens, ils donnent lieu à la formation de sels véritablement neutres, conformément à la loi de Richter.

Il n'est pas moins évident que ce qui est désigné aujourd'hui du nom de sous-hydro-sulfate constitue un véritable hydro-sulfate neutre, attendu qu'il suffit de décomposer par l'hydrogène ou par le carbone un sulfate neutre pour obtenir le sel en question qui se montre ainsi le véritable représentant proportionnel des sulfates, comme l'ont nettement établi MM. Berzelius, Berthier, etc. [1].

Lorsque M. Berthier traite de la préparation des sous-hydro-sulfates et des hydro-sulfates alcalins, il propose, entre autres moyens, pour obtenir le sous-hydro-sulfate alcalin pur, de précipiter le sulfure de barium dissous dans l'eau par un sulfate alcalin; au lieu que, quand il s'agit de préparer l'hydro-sulfate, il conseille de calciner avec le concours du charbon, parties égales de sulfate de potasse et de sulfate de baryte, et de traiter la solution aqueuse du double sulfure par l'acide sulfurique

[1] Berzelius, *Annal. de chim. et de phys.*, t. XX, p. 46.

ajouté peu à peu, jusqu'à ce que tout le sulfure de baryum a été décomposé. En observant les conditions prescrites, l'acide hydro-sulfurique que la baryte abandonne va se porter sur le sous-hydro-sulfate [1]. Qui ne voit qu'ainsi constitué le prétendu hydro-sulfate de potasse renferme, pour une quantité donnée de base, une double proportion d'acide hydro-sulfurique, ce qui est l'équivalent d'une double proportion de sulfate, et qu'il doit nécessairement en résulter un *sur-hydro-sulfate?*

Ce n'est point ici une futile discussion de mots. En concevant de telle ou telle manière la constitution de ces composés salins dont l'acide hydro-sulfurique fait partie, on trouve plus ou moins de facilité à interpréter certains phénomènes et à classer divers résultats donnés par l'expérience.

Ainsi, j'ai éprouvé que lorsqu'on soumet à l'influence de l'ébullition le prétendu sous-hydro-sulfate de soude dissous dans une grande quantité d'eau, il laisse échapper une plus grande partie de son acide que lorsque j'avais la précaution de lui associer de petites proportions de soude caustique. Cette différence ne tend-elle pas à suggérer que, dans ce dernier cas, cette plus grande résistance de la part de l'acide provenait de l'influence exercée par l'excès de base; qu'il y avait dès-lors comme formation d'un véritable sous hydro-sulfate, et con-

[1] *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXIV, p. 279.

séquemment, que le sel mis en œuvre devait être réputé un hydro-sulfate?

J'ai pu vérifier également que, dans le cas où le prétendu sous-hydro-sulfate subit l'action de l'air après avoir été étendu d'une grande quantité d'eau, la portion d'acide que le gaz azote entraîne avec lui équivaut précisément à la moitié de celui que recélait primitivement la combinaison; de telle sorte que la partie oxigénée, au lieu de constituer un hypo-sulfite neutre, comme il faudrait que cela fût pour amener définitivement un sulfate neutre, ne produit qu'un sous-hypo-sulfite. Si le sel dont on a fait usage est envisagé comme étant un hydro-sulfate, on conçoit facilement que, sous l'ascendant de certaines conditions, il peut y avoir tendance à la production d'un sous-hydro-sulfate. Les phénomènes seraient bien autrement difficiles à interpréter si l'on persistait à considérer le sel en question comme un sous-hydro-sulfate.

Je nommerai donc désormais *hydro-sulfate* la même combinaison saline que l'on a jusqu'ici qualifiée de *sous-hydro-sulfate*, et je réserverai la dénomination de *sur-hydro-sulfate* pour désigner le composé que les chimistes se contentaient d'appeler *hydro-sulfate*, très-porté d'ailleurs à penser qu'une semblable réforme doit être généralement adoptée dans la nomenclature des composés dont l'acide carbonique fait partie.

C'est manifestement sous forme d'hydro-sulfate alcalin que se présente l'ingrédient sulfureux de

nos eaux. J'en ai acquis la certitude d'abord, en vérifiant directement qu'il se comporte tout autrement que ne feraient, soit un sous-hydro-sulfate, soit un sur-hydro-sulfate, mais surtout en constatant que l'hydro-sulfate artificiel de soude subit les diverses épreuves auxquelles on le soumet, précisément comme ferait le sel sulfureux que contiennent nos eaux.

Lorsque je me fus assuré pour la première fois que nos eaux sulfureuses mises en ébullition laissent échapper, sous forme gazeuse, une portion de leur acide hydro-sulfurique, sans cesser pour cela d'être précipitables en noir par le nitrate d'argent, je fus tenté de supposer qu'elles renfermaient un sur-hydro-sulfate. Il a fallu renoncer à cette opinion depuis qu'il m'a été démontré par l'expérience, d'un côté que ces eaux ne jaunissaient pas immédiatement l'acide arsenieux, de l'autre que l'hydro-sulfate de soude artificiel, étant introduit dans l'eau et étant soumis à l'ébullition, laisse dégager de l'acide hydro-sulfurique précisément à la manière des eaux naturelles, au lieu qu'une même dose de sur-hydro-sulfate se comporte tout autrement sous l'influence des mêmes conditions, en laissant échapper le gaz acide avec une abondance peu comparable.

L'hydro-sulfate de soude que, dans mes nombreux essais, j'ai cru pouvoir mettre en œuvre, comme absolument analogue à celui qu'entraînent nos eaux sulfureuses, a toujours été préparé en

faisant passer, avec les précautions convenables, un courant de gaz acide hydro-sulfurique à travers une dissolution de soude caustique assez concentrée pour qu'il y eût spontanément cristallisation, et c'est l'hydro-sulfate ainsi cristallisé et pur qui m'a servi dans tous les cas.

Ce qui m'autorisait manifestement à envisager ce sel comme représentant fidèlement celui que contiennent nos eaux, c'est qu'il est le seul qui, dans les diverses épreuves, se soit rigoureusement comporté à l'instar du principe sulfureux de ces eaux. Dès-lors il m'a été permis de déduire l'identité de constitution chimique, de l'identité des phénomènes; de substituer dans mes recherches le produit de l'art au produit de la nature; et de m'élever ainsi à des déterminations qui m'eussent été interdites, si j'avais été réduit à agir directement sur l'ingrédient caractéristique de nos eaux. Dans ce dernier cas, l'extrême petitesse des proportions du sel sulfureux, jointe au concours d'un sous-carbonate alcalin, eussent entouré l'investigation de difficultés probablement insurmontables.

Peut-être suffisait-il d'avoir établi comme résultat que l'ingrédient sulfureux de nos eaux doit être réputé un véritable hydro-sulfate de soude, pour qu'on pût s'en tenir à l'analyse que les chimistes ont fournie de ce sel. Ce n'est que dans les vues d'une recherche plus scrupuleuse, que j'ai essayé moi-même d'analyser le composé salin dont j'ai fait usage.

Je l'ai fait en déterminant successivement : 1° la quantité d'acide hydro-sulfurique par celle du soufre qui le représente ; 2° celle de la base par la proportion de sulfate qu'un poids donné d'hydro-sulfate peut fournir ; 3° enfin, le poids de l'eau par la différence trouvée entre le poids de l'hydro-sulfate lui-même et les poids réunis de l'acide et de la base.

J'ai fait dissoudre 0,5 gram. de l'hydro-sulfate en question dans une petite quantité d'eau distillée, qu'une ébullition récente et convenablement prolongée avait complètement privée d'air ; la dissolution a été précipitée par le nitrate d'argent, et l'on a obtenu, comme terme moyen de plusieurs expériencees dont les résultats étaient fort concordans, 0,525 gram. de sulfure d'argent, ce qui donnerait 1,050 de ce sulfure pour un gramme de sel employé.

Cette quantité de sulfure d'argent (1,050 gram.) représente 0,135 gram. de soufre, d'après la table des nombres proportionnels [1], et donnerait 0,136 gram. de la même substance, si l'on adoptait pour base du calcul l'analyse de ce sulfure métallique exécutée par Berzelius. J'accueille ce dernier nombre, et je trouve que les 0,136 gram. de soufre prennent 0,008 gram. d'hydrogène pour produire 0,144 d'acide hydro-sulfurique, proportion de cet acide que doit contenir un gramme de l'hydro-sulfate employé.

[1] Thénard, *Traité de chimie*, t. IV.

Lorsqu'il a été question d'évaluer la quantité de base, on a décomposé au moyen de l'acide sulfurique 1,0 gram. du même hydro-sulfate, et après avoir porté le nouveau sel à une chaleur rouge que l'on a soutenue pendant un quart-d'heure, on a obtenu 0,637 gram. de sulfate de soude exactement neutre, ce qui équivaut à 0,278 gr. de base.

Rapprochant après cela toutes les données de l'analyse de l'hydro-sulfate de soude, objet de mon examen, je puis établir sa composition comme il suit :

Acide hydro-sulfurique. . .	14,4
Soude.	27,8
Eau.	57,8
	100,0

J'observe que la composition de ce sel, si on la déduisait uniquement de la considération du poids des atomes, en admettant un atome d'acide et un atome de base, offrirait 14,4 d'acide et 26,4 de base, quantités trop peu éloignées de celles trouvées par l'expérience, pour permettre d'envisager ce sel autrement que comme formé d'un atome d'acide et un atome de base, c'est-à-dire, comme constituant un hydro-sulfate neutre, ce qui vient justifier l'idée que nous avons d'abord cherché à en donner.

Pour transformer cet hydro-sulfate en un sel à deux atomes d'acide pour un atome de base,

il suffit de faire agir sur lui un courant d'acide hydro – sulfurique au milieu de certaines conditions propres à arrêter les nouveaux rapports de l'acide combiné. C'est alors un véritable sur-hydro-sulfate qu'on obtient. On sait que ce nouveau composé n'est plus cristallisable, que le rapport de ses élémens ne se maintient qu'autant que le sel est tenu en dissolution et qu'il suffit d'une concentration un peu avancée pour écarter la moitié de l'acide et reproduire l'hydro-sulfate.

o,5 gram. d'hydro-sulfate de soude cristallisé ont été pris en dissolution dans l'eau distillée, et l'on a fait passer à travers le liquide un courant d'acide hydro-sulfurique; lorsqu'on a pu croire avoir dépassé le nouveau point de saturation, on a disposé sur le feu le vase contenant cette dissolution, et la liant avec un appareil d'où s'échappait du gaz hydrogène, on l'a portée à l'ébullition.

Dès les premiers instans, il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré en abondance; mais, après un quart-d'heure d'ébullition, le gaz sortant de l'appareil n'étant presque plus odorant, quoique noircissant encore légèrement le papier d'acétate de plomb, on a pu croire avoir atteint les limites convenables, et l'on a arrêté l'opératiom en éloignant du feu le liquide qui alors sentait à peine l'hydrogène sulfuré.

Du nitrate d'argent a été versé goutte à goutte dans ce liquide où s'est formé une abondante précipitation de sulfure. Dans le cours de cette décomposition, le réactif a été un instant projeté avec plus

d'abondance, il s'est dégagé aussitôt de l'acide hydro-sulfurique gazeux, sous forme d'une légère effervescence. Les précautions prises pour éviter de telles déperditions ont été depuis lors efficaces jusqu'à la fin de l'opération.

La quantité de sulfure d'argent obtenu de cette expérience fut de 0,845 gram. Or, les 0,5 gram. de l'hydro-sulfate cristallisé dont on s'était primitivement servi n'en eussent donné que 0,474 gr. Maintenant si l'on a égard à l'effervescence qui s'était fugitivement prononcée durant la précipitation du sulfure métallique et à la déperdition d'acide qu'elle suppose, on découvre sans peine la cause de la petite différence qui sépare les deux résultats, et l'on est forcé de reconnaître, aux proportions doubles de sulfure, que l'hydro-sulfate neutre s'était converti dans cette opération en un véritable bi-hydro-sulfate, où deux atomes d'acide sont retenus par un atome de base.

Tout ce que j'ai fait de tentatives, pour obtenir le composé dont il s'agit à l'état concret et cristallin, a été inutile. Je devais m'y attendre, cette résistance étant déjà fort connue des chimistes. Ainsi, après avoir fait dissoudre à chaud, dans la moindre eau possible, de l'hydro-sulfate cristallisé, j'ai fait agir sur lui un courant d'acide hydro-sulfurique; mais le sur-hydro-sulfate obtenu a constamment refusé de laisser précipiter des cristaux malgré l'attention que j'avais eue de ramener le

liquide à zéro de température. C'est une différence notable avec les bicarbonates.

Ce n'est certainement point à l'état de sur-hydro-sulfate que nos eaux sulfureuses contiennent leur ingrédient caractéristique ; cette espèce saline serait bien autrement décomposable que le simple hydro-sulfate à la température de l'ébullition ; elle donnerait lieu au dégagement d'une bien plus grande quantité d'acide hydro-sulfurique, ainsi que j'ai pu m'en assurer ; et le sur-hydro-sulfate s'arrêterait à très-peu près, dans ce cas, à la production d'un hydro-sulfate neutre.

Cependant, comme l'hydro-sulfate de soude, même neutre, abandonne à la température de l'ébullition une portion de son acide d'autant plus grande que le liquide est plus aéré, et qu'il peut même se décomposer complètement si on renouvelle convenablement l'action de l'air, j'ai désiré vérifier ce qui se passait dans cette circonstance ; et quelques essais ont été dirigés dans ce dessein. Je tenais surtout à cœur de constater quelle est, dans cette destruction du principe sulfureux, le rapport entre la portion d'acide hydro-sulfurique qui s'échappe indécomposée, et celle qui subit sa conversion en un produit oxigéné.

Cette évaluation ne me semblait pas sans intérêt pour la juste appréciation de ce fait capital que je crois avoir fait nettement ressortir, savoir : que pendant que l'oxigène de l'air qui est contenu dans l'eau, dans les limites de leur affinité respective,

se porte sur le principe sulfureux et le détruit, une autre portion de ce même principe est entraînée en nature, par l'azote dont le dégagement est simultané.

Après avoir introduit et fait dissoudre 0,5 gr. d'hydro-sulfate de soude cristallisé dans 250 gr. d'eau distillée, j'en ai élevé la température jusqu'à l'ébullition, et j'ai fait passer à travers le liquide bouillant un courant d'air atmosphérique. Ce courant entraîne d'abord à sa sortie d'abondantes proportions d'acide hydro-sulfurique. On s'en assure en essayant ce fluide par l'acétate de plomb, soit sous forme liquide, soit appliqué à la surface du papier réactif. Il n'a fallu rien moins que sept heures d'ébullition et de réaction de la part du courant d'air pour épuiser l'émission d'acide hydro-sulfurique. A ce terme, tout indice de l'ingrédient sulfureux a disparu dans le liquide, qui en même temps est devenu très-alcalin. Quels sont alors les changemens de nature qui se sont effectués? C'est ce que j'ai tâché d'élucider en faisant deux parts égales du liquide, réservant l'une aux expériences d'indication, et destinant l'autre à la détermination des proportions ou évaluations quantitatives.

Le liquide en question louchit à peine les sels de baryte, et se montre ainsi comme ne contenant que des proportions peu appréciables de sulfate ou de carbonate. Si on l'évapore à siccité, on obtient pour résidu une matière saline, qui, traitée

par l'acide sulfurique, laisse apparaître du soufre tout en dégageant de l'acide sulfureux. Nul doute, par conséquent, que l'hydro-sulfate de soude ne se soit converti en un hypo-sulfite de même base; mais dans quel rapport cette conversion s'est-elle opérée? J'ai tâché de l'éclaircir dans l'essai suivant.

La seconde moitié du même liquide a été mêlée avec un peu de nitrate de baryte, qui n'a troublé qu'à peine la liqueur, ainsi que je l'ai déjà énoncé. J'ai fait alors agir sur elle du chlore. Il s'est bientôt produit un précipité blanc. Recueilli sur un filtre, et suffisamment desséché, ce précipité pesait 0,11 gram.; la totalité du liquide primitif, ou les 0,5 gram. d'hydro-sulfate, en eût donc fourni 0,22 gram.

Cette dernière quantité de sulfate de baryte recèle 0,069 gr. d'acide sulfurique qui correspond lui-même à 0,028 gram. de soufre. Or, comme les 0,5 gr. d'hydro-sulfate employés contenaient 0,061 gram. de soufre, on est forcé de conclure que 0,033 gr. de ce combustible avaient disparu sous forme d'hydrogène sulfuré, pendant que 0,028 gram. seulement avaient subi la transformation en acide hypo-sulfureux.

Telle est donc la constitution de l'hydro-sulfate neutre de soude, que lorsque ce sel subit dans l'eau l'action de l'air, la moitié de son acide s'échappe sous la forme gazeuse, entraîné, soit par l'air lui-même si c'est un courant qui agit,

soit par l'azote si l'action n'est exercée que par l'air tenu en dissolution dans l'eau [1]. Pendant que cette émission s'effectue, l'autre moitié de l'acide de l'hydro-sulfate absorbe l'oxigène et se change en acide hypo-sulfureux ; ce qui ne saurait produire dès-lors qu'un sous-hypo-sulfite, c'est-à-dire, un sel à deux atomes de base pour un atome d'acide.

Ce qui se passe dans ce cas semble indiquer comme possible la formation d'un véritable sous-hydro-sulfate qui répondrait au sous-hypo-sulfite qui vient d'être mentionné. Tout paraît annoncer que c'est cette tendance à la production d'un sous-hypo-sulfite, qui décide des phénoménes remarquables dont s'accompagne la décomposition de l'hydro-sulfate neutre que nos eaux contiennent.

N'est-ce pas en effet une chose capitale, dans l'histoire de nos eaux sulfureuses, de voir de l'acide hydro-sulfurique libre s'élever de certaines sources qui ne sont cependant minéralisées que par un hydro-sulfate neutre? Je ne pense pas qu'on eût vu encore que l'acide de cet hydro-sulfate se partage, sous l'influence de l'air qui pénètre le

[1] A la lenteur avec laquelle se dissipe l'hydro-sulfate dans l'essai dont il s'agit, on voit bien que le courant d'air n'y contribue aucunement d'une manière mécanique. Il n'agit qu'en renouvelant les molécules d'air que dissout le liquide et fournissant ainsi à l'hydro-sulfate d'une part, l'oxigène qui le transforme en sous hypo-sulfite, de l'autre l'azote qui entraîne avec lui la moitié de l'acide hydro-sulfurique indécomposé.

liquide, en deux parties égales, dont une subit l'oxigénation dans l'eau, tandis que l'autre s'échappe inaltérée avec l'azote. Il est vrai que celle-ci, après sa sortie de l'eau, pourra subir à son tour l'action oxigénante de l'air, et devenir ainsi la cause de ces concrétions de soufre qui se forment au voisinage de tant de sources sulfureuses, ou de cet acide sulfurique et de ces sulfates qu'on a de si fréquentes occasions d'y signaler.

Si rien ne m'a fait illusion, dans l'appréciation de ce fait important, je doute qu'on puisse lui assigner d'autres causes que celles que je viens de lui attribuer. Il me paraît également démontré que le partage de l'acide constitutif de l'hydro-sulfate est subordonné à la grande quantité de liquide qui, dans les eaux de la nature, tient ce sel en dissolution et à la facilité qui en résulte pour que l'air s'y renouvelle. Ce sont du moins des phénomènes qu'on n'a occasion d'observer que dans les dissolutions très-étendues. Ils ne se représentent plus dans les dissolutions concentrées, comme j'en ai fourni la preuve dans une autre partie de ce Mémoire, et c'est en cela même qu'ils intéressent de plus près l'histoire générale de nos eaux sulfureuses.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

DE LA

CLASSIFICATION

DES EAUX SULFUREUSES.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

DE LA

CLASSIFICATION

DES EAUX SULFUREUSES,

FONDÉE SUR LA DÉTERMINATION DE LEURS PRINCIPALES DIFFÉRENCES DE NATURE.

DE L'OBJET DE CE MÉMOIRE.

Les eaux sulfureuses sont depuis long-temps en possession de former une classe particulière d'eaux minérales. Les caractères dont on s'est servi pour les distinguer d'une manière générale d'avec toutes les autres, se montrent décisifs : *Ces eaux précipitent en brun plus ou moins noir les sels de plomb ainsi que les sels d'argent, et le précipité formé constitue un sulfure métallique.*

Mais c'est à cela seul, à peu près, que semble s'être réduit pendant long-temps l'art de distribuer systématiquement les eaux sulfureuses. On

s'était contenté, pour ainsi dire, de signaler pour elles les attributions de la classe sans aller au-delà. C'était comme une pierre d'attente qui supposait que leurs différences de nature secondaires seraient successivement dévoilées, et ce vœu de la science n'est point encore exaucé.

Les travaux de Schéele, de Bergmann, etc., avaient d'abord fait admettre par les chimistes et les médecins, que l'hydrogène sulfuré était constamment le principe distinctif de ces eaux. Mais depuis que les belles observations de Berthollet eurent signalé cette combinaison du soufre, comme douée des propriétés des acides, et capable, comme telle, de s'unir aux bases salifiables pour se reproduire ainsi sous des formes variées, on avait été naturellement porté à présumer que ces diverses modifications du principe sulfureux pourraient bien se représenter dans les eaux sulfureuses, et que leur juste appréciation avancerait nos connaissances sur ces eaux, en conduisant aux moyens de les classer plus utilement.

Malgré tant de motifs de désirer de telles améliorations, cette pensée était restée jusqu'à présent comme inféconde ; ce n'est qu'avec une extrême indécision que de temps en temps on avait tenté d'attribuer aux eaux sulfureuses, outre l'acide hydro-sulfurique, soit la présence d'un hydro-sulfate, soit celle d'un hydro-sulfate sulfuré.

Cette confusion se reproduit dans tous les ou-

vrages classiques où l'on traite des eaux sulfureuses. Elle n'a point échappé à la sagacité de M. Chevreul, qui a signalé ce manque de précision de la plupart des analyses de ces eaux, fait sentir l'impuissance où l'on était de les distribuer en groupes secondaires suivant ces principales différences de l'ingrédient sulfureux, et tenté quelques efforts pour préparer dans l'avenir la possibilité de cette distinction [1].

Amené moi-même, par mes recherches sur les eaux sulfureuses, à constater ce double fait, que ce qu'on pensait généralement de la nature de ces eaux ne s'était jamais représenté à mon observation, tandis que je leur avais au contraire assidument retrouvé une constitution envisagée jusque-là, ou d'une manière très-vague, ou du moins comme simple cas exceptionnel, j'ai dû apprécier le besoin de reprendre leur étude sur de nouvelles bases; j'ai dû rechercher avec quelque insistance quelles *pouvaient* être les principales différences de nature de l'ingrédient sulfureux, quels seraient les plus sûrs moyens de signaler ces différences, et comment on parviendrait ainsi à introduire dans la classe des eaux sulfureuses les coupures les plus convenables, soit pour une plus parfaite intelligence de leurs rapports de nature, soit pour une meilleure application aux vues de la médecine.

[1] *Dict. des Sc. nat.*, édit. de Levrault, t. XIV, p. 102.

C'est à tracer, dans ce sens, un essai de classification des eaux sulfureuses, que je vais consacrer ce Mémoire, où j'exposerai : 1° les principaux motifs qui sollicitent une distribution méthodique des eaux sulfureuses ; 2° les plus notables tentatives qui ont été faites à cet égard, ainsi que les vues qui me dirigeront dans cette distribution ; 3° enfin, le tableau systématique de la classification de ces eaux.

Qu'on ne pense pas que mon dessein soit de proposer un moyen de mieux coordonner l'ensemble des eaux sulfureuses, en utilisant des données *déjà acquises* par leur analyse, et déjà disponibles : une telle entreprise est décidément inexécutable dans l'état actuel de la science, et je m'en suis expliqué. Je me suis donc borné à assigner aux eaux sulfureuses des différences de nature plus ou moins saillantes, en déduisant ces différences, soit de faits positifs et déjà moissonnés, soit de faits qui ne sont qu'entrevus ou simplement probables, et à suggérer quelques moyens d'une application facile et d'une exactitude suffisante pour arriver à ces distinctions.

Ce que je vais dire dans ce Mémoire est loin de s'adresser aux chimistes consommés. Ce n'est pas à beaucoup près de procédés délicats relatifs à l'analyse des eaux sulfureuses qu'il va être question ; je n'aurais à cet égard rien à leur apprendre. Je me contenterai d'invoquer quelques procédés de l'analyse d'indication propre à assigner à chaque

source sulfureuse sa place dans la méthode. Plus ils se montreront simples, plus ils entreront dans mes vues, pourvu toutefois qu'ils soient d'une exactitude suffisante.

Cette condition m'a paru la seule capable de faire éclore, en peu de temps, un bon nombre de résultats utiles sur les différences les plus saillantes de l'ingrédient sulfureux; elle promet à ce genre d'investigation de nombreux coopérateurs et de promptes jouissances.

Les médecins qui habitent au voisinage des sources reculeraient le plus souvent devant les difficultés d'une analyse approfondie; au lieu que tout fait espérer qu'ils se porteront volontiers à des vérifications qui ne demandent, ni des mains fort exercées aux manipulations chimiques, ni un grand appareil de moyens, et qui ne laisseraient pas cependant de conduire à d'importans résultats.

S'il fallait attendre que d'habiles chimistes eussent parcouru les sources sulfureuses, si répandues dans la nature, pour déployer sur chacune d'elles les puissantes ressources de l'analyse, on conçoit combien serait éloignée la perspective de posséder enfin sur l'ensemble de ces eaux les données expérimentales que tant d'intérêts appellent, combien serait retardée la possibilité de former dans cette classe d'utiles essais d'une distribution systématique. Le passé serait sur ce point peu encourageant pour l'avenir. Il y aurait

peu à espérer de voir cesser de sitôt le dénuement actuel de la science.

Une impulsion aussi élevée ne pourrait guère être l'ouvrage que de l'ascendant des gouvernemens. Encore faudrait-il supposer un concours que rien ne rend probable. Lors même que l'un d'eux en aurait la généreuse pensée et la poursuivrait avec persévérance, la science ne pourrait se promettre que des améliorations partielles; les eaux sulfureuses des autres contrées resteraient méconnues, et l'édifice de leur classification systématique continuerait d'être incomplet.

J'ai cru faire une chose utile aux intérêts de cette branche de l'hydrologie médicale, en visant à rendre comme populaires certaines déterminations qu'elle réclame. Puisse mon travail contribuer à améliorer ce genre d'étude ! S'il servait à hâter le moment où l'on pourra introduire quelque méthode dans la distribution des eaux sulfureuses, pour les approprier avec plus de précision aux nombreuses indications de la thérapeutique pour lesquelles on les utilise, il aurait comblé mes espérances.

SECTION I.

Des principaux motifs qui sollicitent une distribution systématique des Eaux sulfureuses capable de faire ressortir leurs plus notables différences

de nature, et de préparer de meilleures applications thérapeutiques.

Que les eaux sulfureuses soient susceptibles d'offrir d'importantes différences dans la manière d'être de leur ingrédient caractéristique, c'est ce que rendent éminemment probable de nombreuses considérations, et ce que semblent même démontrer une foule d'essais analytiques de ces eaux. Cependant on ne saurait disconvenir que, dans l'état actuel de la science, ces différences sont si vaguement déterminées, qu'il serait impossible de les prendre pour base d'une distribution méthodique de ces eaux, et d'en tenir compte dans les vues thérapeutiques qui emploient ces grandes ressources.

La nature de l'ingrédient sulfureux est le plus souvent établie sur des preuves insuffisantes. Il n'est pas rare de voir des analyses d'une même sulfureuse énoncer des résultats opposés, tout en invoquant également l'appui de l'expérience; ces sortes d'investigations sont exposées à certaines causes d'illusion, parmi lesquelles il m'a été permis d'en signaler de quelque importance; enfin l'espèce de généralité qu'ont acquise, dans mes propres travaux, certains résultats de cette analyse, en opposition manifeste avec certaines données communément admises, ne laisse pas de rendre suspectes les idées les plus répandues sur la nature de ces eaux.

J'ai déjà eu occasion, dans mon Mémoire relatif au principe sulfureux de nos eaux des Pyrénées-Orientales, de passer en revue la plupart de ces incertitudes, et j'y renvoie, pour ne pas tomber dans l'inconvénient des répétitions.

On ne saurait méconnaître cependant de quel intérêt serait susceptible une juste appréciation de ces différences de nature de l'ingrédient sulfureux. Non-seulement elle servirait de point d'appui à l'analyse subséquente des eaux de cette classe, et introduirait un ordre utile dans leur distribution systématique; mais encore elle ferait ressortir probablement certaines causes de la diversité d'effets que produisent ces eaux; elle conduirait plus sûrement aux moyens de copier à leur égard l'œuvre variée de la nature, par une fabrication artificielle plus rigoureuse; elle se prêterait enfin, par des inductions profitables, à réfléchir quelque lumière sur les vues de la géologie relatives à la formation souterraine de ces eaux.

Dans l'analyse de ce grand nombre d'eaux sulfureuses que j'ai eu à examiner, j'ai été frappé de ne retrouver leur ingrédient sulfureux que sous la forme d'un hydro-sulfate alcalin, tandis que l'existence d'un hydro-sulfate dans ces eaux n'avait été, jusque-là, que rarement signalée ou à peine entrevue. J'ai été plus étonné encore de n'avoir jamais eu à constater la présence de l'acide hydro-sulfurique libre, quoique ce fût principalement sous ce dernier mode que je dusse m'at-

tendre à trouver l'ingrédient sulfureux, suivant les suggestions les plus répandues.

Ce que l'expérience venait de m'apprendre sur la constitution des eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, acquit à mes yeux, bientôt après, une extension imposante en se reproduisant exactement pour les principales eaux des Hautes-Pyrénées. Il m'était ainsi démontré que cette circonstance de la nature des eaux sulfureuses était bien autrement répandue qu'on n'eût été tenté de le présumer, et j'eusse été porté même à l'admetre comme devant se représenter le plus familièrement, si quelques analogies et le crédit des opinions reçues n'eussent encore laissé quelque consistance à l'idée que l'acide hydro-sulfurique libre ne doit pas être très-rare dans ces eaux.

Continuant donc d'admettre, sur les garanties du passé, que l'acide hydro-sulfurique libre de toute combinaison n'est pas sans de justes droits à être considéré comme ingrédient propre de ces eaux, il me fut irrésistiblement démontré du moins que le groupe des eaux à hydro-sulfate n'était ni moins commun ni moins important, et pouvait être établi désormais avec toute la précision suffisante pour échapper au vague dont on s'était plaint jusqu'alors.

Quelques phénomènes, que l'observation de ces eaux m'avait permis de noter, semblaient attester au premier abord qu'elles contenaient, à côté d'un hydro-sulfate alcalin, une certaine quantité d'a-

cide hydro-sulfurique libre ou en excès à une combinaison; mais je me suis assuré que ce n'était là qu'un faux témoignage, puisqu'un hydro-sulfate neutre soumis à l'influence des mêmes conditions ne laissait pas de se comporter à l'instar de nos eaux des Pyrénées, et se prêtait également à l'émission d'une certaine quantité d'acide hydro-sulfurique. Ce que j'en ai dit, dans mon *Mémoire sur le principe sulfureux*, me paraît entraînant.

J'étais parvenu ainsi à constater que les circonstances qui semblent déposer le plus irrésistiblement en faveur de la présence de l'acide hydro-sulfurique libre, dans les eaux sulfureuses naturelles, pouvaient bien offrir du mécompte, dépendre d'une toute autre cause, et n'être pas incompatibles avec la simple présence d'un hydro-sulfate neutre.

Si quelque chose a pu engager, en effet, les chimistes à envisager les eaux sulfureuses comme tenant de l'acide hydro-sulfurique libre, c'est sans doute l'existence de cet acide gazeux dans l'atmosphère qui entoure le bouillon des sources, attestée par l'effet brunissant qui se produit sur les objets d'argent. Je crois avoir mis hors de doute que ce ne peut être là que l'ouvrage de cette portion de l'acide des hydro-sulfates qu'entraîne l'azote de l'air retenu dans ces eaux dans l'acte de son expansion. L'interprétation est d'autant plus légitime que j'ai pu reproduire ce phénomène

avec de l'eau artificiellement chargée d'hydro-sulfate.

C'est encore ainsi que j'ai pu me convaincre, que l'odeur hépatique ou odeur propre à l'acide hydro-sulfurique, et l'émission d'une certaine quantité de ce gaz, dans l'acte de l'ébullition à l'abri de l'air, sont fort éloignées de faire supposer l'existence, même partielle, de cet acide libre, attendu que ces phénomènes se reproduisent lors même qu'on s'est borné à introduire un hydro-sulfate dans l'eau.

Ce sont là, si je ne m'abuse, autant de sources d'illusions dont on a pu être dupe, dans l'examen des eaux sulfureuses, avant que la véritable cause de ces phénomènes eût été appréciée. Il était possible dès-lors que la présence de l'acide hydro-sulfurique, en liberté dans ces eaux, n'eût été souvent établie que sur des preuves aussi fragiles; il en ressortait surtout la nécessité de reprendre l'exploration analytique des eaux sulfureuses dans des vues dont, jusque-là, on n'avait pu tenir assez compte.

L'étude comparée des eaux sulfureuses, telle qu'on l'avait jusqu'à présent poursuivie, est bien moins avancée en effet qu'on ne serait tenté de le penser, à en juger d'après les perfectionnemens introduits dans les méthodes analytiques, et d'après les connaissances acquises sur la constitution des composés sulfureux.

On ne visait guère qu'à déterminer, d'une ma-

nière générale, le caractère sulfureux de ces eaux, sans trop rechercher sous quelle modification de nature le composé sulfureux se présentait dans chacune d'elles. Dès qu'il était constaté qu'une eau était du nombre des sulfureuses, par son aptitude à précipiter en brun ou en noir les sels de plomb ou les sels d'argent, de légers indices d'acide hydro-sulfurique, se fortifiant de toutes les suggestions de l'opinion régnante, suffisaient communément pour faire accueillir cet acide libre comme ingrédient de ces eaux, et, s'il était question de pousser l'exactitude jusqu'à en évaluer les proportions, on se contentait de précipiter par les sels d'argent ou de plomb une quantité donnée de l'eau sulfureuse, et l'on déduisait les proportions de l'acide supposé libre du poids du sulfure obtenu.

S'il arrivait parfois à l'explorateur d'admettre l'ingrédient sulfureux comme existant dans ces eaux sous forme saline, c'était toujours en se dispensant d'étayer convenablement de tels résultats.

Ce qu'on a fait jusqu'ici au sujet des sources sulfureuses, ressemble fort à la conduite qu'on aurait tenue, si, pour élucider la nature comparée de sources contenant de l'acide sulfurique libre ou diverses espèces de sulfates, on s'était contenté de les essayer par les sels barytiques.

Admettons, par exemple, que l'on ait sous la main diverses eaux dont l'acide sulfurique soit un

ingrédient commun, mais avec cette différence que tantôt il s'y présentera à l'état libre et tel que l'ont offert les eaux du *Rio Vinagre*, dans les Andes du Popayan, et tantôt sous forme de bisulfate d'alumine, de sulfate de fer, de sulfate de soude, sulfate de chaux, sulfate de magnésie, etc., etc. Si l'on se borne à explorer ces eaux par les réactifs barytiques, on obtiendra, comme phénomène commun, la formation instantanée d'un *précipité blanc* plus ou moins abondant, dont il sera facile de constater la nature, *comme sulfate de baryte*. Sans doute on aura acquis la certitude de la présence de l'acide sulfurique dans toutes ces eaux ; mais sera-t-on fort avancé, surtout s'il s'agissait d'en déduire quelle variété d'effets ces mêmes eaux peuvent produire sur l'économie en raison de leurs matériaux respectifs? N'est-il pas évident au contraire que chacune s'accompagnerait d'effets propres et distincts, selon qu'elle recélerait l'acide sulfurique dans tel ou tel état? Bien certainement le bisulfate d'alumine, le sulfate de fer imprimeraient au véhicule d'autres vertus que le sulfate de chaux, ou le sulfate de magnésie; bien certainement encore l'acide libre, communiquant au liquide une saveur plus ou moins aigrelette, deviendrait la source d'effets très-différens de ceux que produiraient des eaux crues et séléniteuses.

On n'a pas agi différemment à l'égard des eaux sulfureuses pendant long-temps. Les sels de plomb ou d'argent ont bien témoigné si le liquide con-

tenait de l'acide hydro-sulfurique; mais cet acide s'y montre-t-il à l'état libre ou salin? Est-ce sous forme d'hydro-sulfate ou d'hydro-sulfate sulfuré qu'on l'y découvre? Voilà manifestement ce qu'on avait trop négligé; voilà du moins ce que les difficultés de l'appréciation n'avaient pas permis de faire ressortir avec assez de précision, pour qu'il devînt possible d'utiliser les résultats. Un pareil vide laisse sans doute beaucoup à désirer, s'il s'agit d'apprécier les modifications les plus importantes de nature ou de vertus dont les eaux sulfureuses peuvent être capables.

Comment en effet se refuser à penser que le genre d'efficacité des eaux sulfureuses doit subir d'importantes modifications selon qu'elles recèlent de l'acide hydro-sulfurique libre, un hydro-sulfate ou un hydro-sulfate sulfuré [1]? Qui oserait affirmer, sans y être autorisé par l'expérience, que ces trois manières d'être de l'ingrédient sulfureux n'ont qu'un même mode d'influence sur l'économie?

Il est facile de pressentir dès-lors combien l'emploi médicinal de ces eaux peut gagner en précision si l'on parvient à constater nettement ces différences principales de nature. Il est certain qu'une fois que ces différences seraient assez solidement éta-

[1] « Il y a une grande différence, pour les vertus médicinales de ces eaux, entre celles qui sont minéralisées par un foie de soufre alcalin, celles qui le sont par celui de magnésie, et celles qui le sont par l'esprit sulfureux volatil. »

Duchanoy, *Essais sur l'art d'imiter les E. min.*, p. 278.

blies, pour servir au classement des eaux sulfureuses, il en résulterait plus de facilité pour juger à quel point ces analogies de constitution chimique répondent à certaines analogies de vertus, et par conséquent encore pour approprier chacune d'elles à cette diversité d'indications pour lesquelles on peut avoir à les utiliser.

Quelle que soit l'importance avec laquelle semble s'annoncer la distinction dont il s'agit, je ne dois pas taire cependant qu'il ne serait pas impossible que, malgré des différences de nature aussi prononcées, l'observation trouvât aux eaux sulfureuses des vertus fort analogues; mille faits attestent en thérapeutique que les propriétés médicinales d'une substance l'accompagnent quelquefois à travers des combinaisons très-différentes, et persistent malgré la diversité des composés dont elle fait partie. Ainsi le mercure se montre anti-syphilitique, soit seul et à l'état métallique, mais convenablement divisé, soit uni au soufre, au chlore, à l'oxigène, soit enfin à l'état salin; le fer reste en possession de sa propriété tonique, malgré la variété des substances qui peuvent lui être chimiquement associées. Les diverses combinaisons dont la quinine fait partie, sont loin de la priver de sa puissance anti-périodique.

Cependant, comme rien n'est plus familier que de voir l'action médicinale changer, ainsi que les autres propriétés, par le seul ascendant de la combinaison, et souvent aussi par suite de modifica-

tions de nature même légères, tout semble concourir à faire entrevoir comme probable que des eaux sulfureuses qui offriraient leur principe actif sous les diverses formes qui ont été énumérées, agiraient diversement aussi sur l'homme malade. L'observation peut seule s'expliquer sur ce point; rien ne saurait la suppléer.

Mais lors même qu'il en serait autrement, et que ces différences de nature n'entraîneraient point des différences de vertus, la distinction des eaux sulfureuses, fondée sur ces modifications de composition et sur les principaux assortimens dont chaque modification se montrerait susceptible, ne laisserait pas d'être éminemment utile, soit pourdes vues chimiques ou l'accomplissement de leur analyse respective, soit pour les vues géologiques ou les conjectures que l'on peut essayer sur la formation de ces eaux dans l'intérieur de la terre.

L'exploration analytique d'une eau sulfureuse sera certainement d'autant plus facile, que l'on saura mieux à quoi s'en tenir sur les principales modifications de nature auxquelles on peut s'attendre, et sur la fidélité des moyens à l'aide desquels on peut avoir à les constater.

En supposant que l'on établisse bien nettement que les eaux sulfureuses varient, à ce point, dans la manière d'être de leur ingrédient caractéristique, il est fort probable que chacun de ces modes se rattachera à certaines conditions géologiques

communes. Les terrains d'où s'écouleront des eaux chargées d'acide hydro-sulfurique libre pourraient bien être différens de ceux qui livrent passage aux sources tenant ou des hydro-sulfates, ou des hydro-sulfates sulfurés. Peut-être n'est-ce que dans des terrains d'origine volcanique que l'acide hydro-sulfurique se montrera libre de combinaison. Il est permis d'entrevoir que les hydro-sulfates alcalins coïncideront avec des circonstances un peu différentes de celles où apparaîtront les hydro-sulfates terreux. L'espèce de généralité qu'affectent ces deux manifestations, semble du moins le donner à entendre. C'est ainsi que Westrumb n'a pu signaler qu'un hydro-sulfate de chaux dans les eaux sulfureuses de l'Allemagne, au lieu que je n'ai aperçu que de l'hydro-sulfate de soude dans celle des Pyrénées. Certes, ce genre de considérations ne serait pas sans intérêt pour les spéculations de la géologie, et ne servirait pas peu à caractériser ce que j'ai appelé des *formations hydrologiques*.

La distribution des eaux sulfureuses en divers groupes, suivant les formes qu'affecte le principe sulfureux, est une condition préalable de toute tentative régulière pour imiter ces eaux. Quelle versatilité ne sera-t-elle pas inséparable de ces sortes d'essais, tant qu'il n'y aura rien d'arrêté sur les modifications de nature de l'ingrédient sulfureux, et que l'on ignorera à laquelle de ces modifications appartient l'eau qu'on a en vue de copier?

A voir comment on s'y prend en général pour imiter telle eau sulfureuse, on juge aisément de l'infidélité du guide par la divergence des voies suivies. Chaque fabrique a son procédé, ou met en œuvre des matériaux différens. L'eau de Barèges, par exemple, est préparée, ici en chargeant le liquide d'une quantité donnée d'acide hydro-sulfurique, là, en y introduisant un hydro-sulfate sulfuré, etc., et tout cela sans que rien d'assez précis ait légitimé tel parti plutôt que tel autre, et surtout sans que rien autorise de telles substitutions.

SECTION II.

Des tentatives qui ont été faites pour introduire dans la classe des Eaux sulfureuses des groupes secondaires; et des vues qui me semblent devoir diriger dans la formation de ces groupes.

Une bonne classification des eaux sulfureuses n'est devenue possible, que depuis que les belles recherches de Berthollet ont appris aux chimistes, en 1796, que l'hydrogène sulfuré se comportait comme un acide, et se montrait susceptible de s'unir aux bases de diverses manières [1].

Jusque-là ils étaient réduits à n'essayer sur les différences de nature de ces eaux que des in-

[1] *Annales de chimie*, t. LXXV, p. 233.

terprétations fort vagues, ou à leur attribuer une composition uniforme, en admettant dans toutes, à l'exemple de Bergmann, l'existence de l'hydrogène sulfuré; et s'ils tentaient d'introduire dans cette classe quelques distinctions secondaires, ce n'était que dans la considération des matériaux associés au principe sulfureux qu'ils pouvaient en puiser les motifs [1].

Ce n'est que depuis l'époque fixée par les travaux de Berthollet qu'on a pu se prévaloir, pour la distinction des eaux sulfureuses, des diverses manières d'être de l'hydrogène sulfuré, soit libre et dégagé de toute combinaison, soit combiné avec des bases alcalines ou terreuses, sous forme de ce qu'on est convenu de désigner du nom *d'hydro-sulfate* et *d'hydro-sulfate sulfuré.*

Kirwan fut un des premiers à faire valoir ces données dans l'étude des eaux minérales. Traitant d'une manière générale de leur analyse, en 1799, il accueille déjà, comme *matériaux possibles* des eaux sulfureuses, soit l'acide hydro-sulfurique libre, soit les hydro-sulfates alcalins ou terreux, soit même les hydro-sulfates sulfurés [2]. Mais à la manière dont il passe en revue le signalement respectif de ces divers ordres de composés dont l'acide hydro-sulfurique fait partie, on voit aisément qu'il

[1] Bergmann, *Opuscules chim.*, t. I, p. 245.

[2] Kirwan signalait ces diverses formes du principe sulfureux, sous les noms d'*Air hépatique*, d'*hepatules* et d'*hepars*.

se contente de mettre en œuvre les résultats les plus récens de la science, sans les appliquer, d'une façon spéciale, à l'art de distinguer les eaux sulfureuses les unes d'avec les autres, et sans leur imprimer le cachet de leur appropriation à la classification de ces eaux [1].

A son exemple, Saunders son compatriote reconnaît bien que les eaux sulfureuses sont susceptibles de ces différences de nature, mais il néglige tout-à-fait d'assigner aux divers ordres de cette classe le signalement distinctif; et lorsqu'il trace le tableau de la nature comparée des eaux d'Harrow-gate, de Moffat, d'Aix-la-Chapelle, de Borcette et de Baréges, malgré l'intérêt qu'il y aurait à faire ressortir leurs différences essentielles, c'est toujours à l'hydrogène sulfuré dont il évalue les proportions en pouces cubes, qu'il attribue d'en être le minéralisateur [2].

La distinction dont il s'agit était donc restée jusque-là toute théorique. Rien n'annonce qu'on en eût éprouvé la justesse, en l'utilisant dans l'étude comparée des eaux sulfureuses naturelles, comme moyen de classification. C'est même là ce qu'on observe long-temps après. Si quelques suggestions évidemment profitables sont quelquefois

[1] Kirwan, *an Essay on the analysis of mineral waters*, etc., pag. 62.

[2] Saunders, *Treatise on the chymical history and medical powers of some of the most celebrated mineral waters.* London 1805, p. 405 et 571.

mises en avant pour différencier certaines eaux sulfureuses d'avec quelques autres, il n'en faut pas moins reconnaître qu'on n'en a tiré qu'un faible parti, et qu'il n'en est résulté aucune donnée bien positive pour l'établissement de groupes secondaires dans la classe des eaux sulfureuses.

Le système des connaissances chimiques de Fourcroy, qu'on serait en droit de réputer comme devant offrir, sur la distinction des eaux sulfureuses, toutes les données dont la science avait pu s'enrichir à cette époque, d'autant que l'auteur s'était spécialement occupé de ces eaux, se borne, pour ainsi dire, à caractériser la classe. Si on y indique une division en deux ordres, selon que les eaux sulfureuses recèlent de l'*hydrogène sulfuré* ou un véritable *sulfure*, c'est avec une telle indécision, que l'auteur accueille la première circonstance comme étant tout-à-fait commune, et qu'il néglige de tracer le signalement de chacun des deux ordres [1]. Fourcroy avait précisément tenu le même langage, en 1794, dans la cinquième édition de ses Élémens de Chimie. A cette persévérance, on eût dit que la science n'avait fait sur ce point aucun progrès dans l'intervalle [2].

Depuis Fourcroy jusqu'à M. Chevreul, se représentent constamment les mêmes idées et les mêmes incertitudes. C'est toujours l'hydrogène sulfuré

[1] *Syst. des connaiss. chim.*, t. IV, p. 305.

[2] *Élém. d'hist. nat. et de chim.*, 5e édit., t. V, p. 81.

qui est réputé le minéralisateur habituel des eaux sulfureuses. Lorsqu'on y admet un *sulfure*, c'est bien plutôt comme suggestion de la théorie ou comme résultat vaguement entrevu, que comme donnée positive et bien arrêtée de l'expérience.

Cet empire des idées régnantes va quelquefois à tel point, durant cet intervalle, qu'on voit des analystes assigner l'hydrogène sulfuré à certaines sources que des travaux antérieurs avaient fait justement envisager comme tenant un sulfure. J'ai cité à cet égard, dans la première section de mon Mémoire sur le principe sulfureux, l'exemple de l'eau de Bagnères-de-Luchon, dans laquelle Bayen avait signalé un sulfure, ce qui a été, long-temps après, contesté à tort par M. Save.

Si la classification des eaux sulfureuses éprouve durant cette période quelque modification, elle n'est jamais que de peu d'importance ou même décidément hasardée.

C'est ainsi, par exemple, que Klaproth et Wolff, dans leur Dictionnaire de Chimie, distinguent deux sortes d'eaux sulfureuses; les unes tenant du gaz hydrogène sulfuré, les autres, du gaz azote sulfuré. On voit bien qu'en admettant ce deuxième groupe, ils font allusion à ce résultat que M. de Gimbernat d'abord, et ensuite MM. Reumon et Monhein disaient avoir obtenu, dans l'analyse de l'eau sulfureuse d'Aix-la-Chapelle, qui leur avait offert une combinaison toute nouvelle d'*azote et de soufre*. Or, cette prétendue découverte a été

pleinement infirmée depuis ; et ce que j'ai eu occasion d'établir, relativement à cette portion d'hydrogène sulfuré qui accompagne l'azote à sa sortie des eaux sulfureuses, fait ressortir pleinement la cause de l'illusion qui avait fait admettre le composé en question.

C'est, je crois, à M. Chevreul qu'est dû le premier essai un peu méthodique de la classification des eaux sulfureuses ; c'est dans son article *Eaux minérales*, du Dictionnaire des sciences naturelles, qu'il en a, en 1819, consigné la pensée.

Cet habile chimiste avait bien entrevu, dans les nombreuses analyses que l'on avait faites des eaux sulfureuses, la nécessité d'y former trois groupes ; mais il se convainquit bientôt, à l'application, de l'impossibilité de ramener chaque source à un genre déterminé. Cette impuissance lui parut provenir évidemment du manque de précision qui régnait dans ces analyses. Ce fut pour préparer à la science des déterminations plus précises qu'il traça le signalement des trois genres que comportait cette classe.

Les trois genres d'eaux sulfureuses admis par M. Chevreul reposèrent sur cette triple circonstance de leur nature comparée, qu'elles peuvent tenir de l'*acide hydro-sulfurique libre*, un *hydro-sulfate*, ou *un sulfure hydrogéné ;* encore ce dernier genre lui paraît-il assez faiblement établi, pour qu'il soit très-probable que les eaux qu'on a cru devoir appartenir à ce groupe rentreront plus exactement

dans le deuxième genre, quand elles auront été plus rigoureusement étudiées [1].

M. Thénard, qui, dans la première édition de son Traité de Chimie, s'était borné à signaler dans les eaux sulfureuses, soit l'*hydrogène sulfuré libre*, soit *l'hydro-sulfure sulfuré* [2], n'admet plus, dans sa dernière édition, que deux formes de l'ingrédient sulfureux, savoir : l'*hydrogène sulfuré libre* ou *combiné* et sous forme d'*hydro-sulfure*. Mais il distingue le cas où l'hydrogène-sulfuré se montre seul et sans hydro-sulfure, ceux où les eaux ne tiennent qu'un hydro-sulfure, ceux enfin où ces deux conditions sont réunies [3].

Quoique tout tende à suggérer que l'existence des hydro-sulfates dans les eaux sulfureuses est un fait beaucoup plus général qu'on ne l'aurait supposé, ce que je crois avoir signalé des premiers, je ne regarderais pas moins comme incomplet tout système de classification de ces eaux, où l'on négligerait de comprendre les hydro-sulfates sulfurés comme l'une des formes possibles de l'ingrédient sulfureux, ne fût-ce que pour tenir en éveil sur ce point, l'attention des analystes et ne perdre ainsi aucune occasion de vérifier jusqu'à quel

[1] *Dict. des Scienc. natur.*, édition de Levrault, t. XIV, pag. 110.

[2] L'hydro-sulfure, dit-il, n'est jamais pur, il doit être toujours plus ou moins sulfuré.... *L. C.*, t. IV, p. 170.

[3] *Traité de chimie*, 5ᵉ édit., t. V, p. 176.

degré ce pressentiment de la théorie pourra être vérifié dans l'analyse de ces eaux.

Sous ce rapport, le parti adopté par les auteurs du *Manuel d'analyse chimique des eaux minérales*, de diviser la classe des eaux sulfureuses en trois sections, à l'instar de M. Chevreul, en accueillant comme possible l'existence des hydro-sulfates sulfurés, me paraît pleinement fondée en raison. Je serais cependant tenté de penser qu'aucun fait bien précis n'autorise à regarder les hydro-sulfates sulfurés comme co-existant *nécessairement* avec l'hydrogène sulfuré libre, ainsi que ces auteurs le donnent à entendre en établissant leur troisième section [1].

Ces divers essais de classification des eaux sulfureuses n'ont été jusqu'ici, nous devons en convenir, que faiblement utiles. Certes, ce n'est pas la faute de leurs savans auteurs, c'est uniquement la conséquence du point de vue sous lequel on les a tracés.

On s'est évidemment bien moins proposé de faire éclore les résultats qui manquent à la science, que de signaler ceux qu'elle a déjà acquis. Cependant le vague qui règne incontestablement dans la plupart des analyses d'eaux sulfureuses, appelait bien moins un moyen de coordonner avec régularité des faits connus, que celui d'obtenir des renseignemens convenables sur les rapports de nature de ces eaux.

Ce qui a pu nuire, d'ailleurs, à ces tentatives de

[1] *Manuel*, etc., par Henry père et fils, p. 75.

classification, c'est que le signalement des groupes reposait le plus souvent sur des caractères d'une vérification difficile ou trompeuse. S'il n'y avait aucun autre moyen de constater la présence de l'acide hydro-sulfurique libre ou d'un hydro-sulfate, que de recourir au vide pneumatique, on sent bien que la mise en œuvre d'un pareil indice serait fort restreinte, puisque c'est sur les lieux mêmes que doivent s'exécuter ces vérifications, et qu'une machine pneumatique ne saurait s'y trouver aisément sous la main de tous les explorateurs.

D'un autre côté, nul doute que ces sortes d'appréciations n'aient été jusqu'à présent entachées le plus souvent de diverses causes d'erreurs.

Comment se serait-on refusé à croire que les eaux sulfureuses contiennent du moins une portion de leur ingrédient caractéristique, sous forme d'acide hydro-sulfurique libre, lorsque cet acide se représentait sous cette forme dans l'atmosphère qui entoure les sources, ou lorsque l'ébullition, à l'abri de l'air, suffisait pour en dégager de certaines proportions? Cependant je crois avoir démontré que, malgré cette double circonstance, ces mêmes eaux peuvent ne contenir qu'un hydro-sulfate neutre.

Dans l'essai de classification que je me propose de tracer, je prendrai pour base de mes distinctions, non-seulement les plus importantes modifications dont le principe sulfureux est susceptible, prises chacune isolément, mais encore le concours

de certaines de ces modifications, suivant que l'analogie ou les suggestions de l'expérience me sembleront l'autoriser, ainsi que leur association avec certains autres matériaux éminemment influens.

Je distinguerai dans l'ordre ou le genre des eaux sulfureuses, *des espèces simples*, *des sous-espèces et des espèces composées*.

Une eau sulfureuse constituera une espèce simple, toutes les fois que l'ingrédient sulfureux s'y présentera sous une seule de ses formes, assez dégagé de toute autre substance active pour mériter d'être envisagé comme le seul type important des vertus médicinales de ces eaux. Il me suffira donc d'être autorisé par certaines considérations expérimentales ou même doctrinales, à envisager telle forme du principe sulfureux comme pouvant se montrer séparément, pour que je l'adopte comme propre à caractériser une espèce simple.

Tout annonce, par exemple, que ces eaux peuvent contenir, ou de l'acide hydro-sulfurique libre, ou un hydro-sulfate, ou un hydro-sulfate sulfuré; or, ce sont là manifestement trois circonstances de leur nature comparée qui méritent d'être placées au premier rang. Chacune d'elles servira de base pour établir une espèce simple.

Les trois espèces simples d'eaux sulfureuses qui se déduiront de cette première donnée, seront signalées sous les noms de *sulfureuses hydro-sulfuriquées*, *sulfureuses hydro-sulfatées*, et *sulfureuses*

hydro-sulfatées sulfurées[1]. Ces dernières pourraient même être nommées *sulfureuses hypo-hydro-sulfatées*, si, à l'exemple de M. Gay-Lussac,

[1] Les dénominations dont je me sers, pour représenter ces diverses formes de l'ingrédient sulfureux, me paraissent suffisamment justifiées, soit par l'usage et le suffrage de la plupart des chimistes, soit par l'ascendant des analogies. On trouve cependant quelques chimistes à qui ces dénominations semblent répugner et qui ne craignent pas de reproduire, à leur place, les noms d'*hydrogène sulfuré*, d'*hydro-sulfure* et de *sulfure hydrogéné*. D'autres ont été jusqu'à proposer pour le genre de composés dont il s'agit, de nouvelles règles de nomenclature.

Le scrupule qui semble repousser l'adoption des mots acide hydro-sulfurique, hydro-sulfate, etc., etc., me paraît se rattacher à cette circonstance, que l'acide sulfurique ordinaire étant formé d'un atome d'acide réel et d'un atome ou deux atomes d'eau, devrait porter un nom capable de représenter ce genre de composition, et c'est pour lui qu'ils proposent de réserver la dénomination d'acide hydro-sulfurique; de même, les sulfates tenant de l'eau combinée leur sembleraient devoir porter le nom d'*hydro-sulfates*. C'est dans ce sens que le gypse serait un *hydro-sulfate* de chaux par opposition avec le même sulfate après le grillage....

Je ne saurais envisager comme fondés les motifs de cette divergence de nomenclature. On ne prend pas, ce me semble, assez en considération, que les analogies de composition sont si pressées entre l'acide *hydro-sulfurique* ou les *hydro-sulfates*, d'un côté, et les acides *hydro-chlorique*, *hydro-bromique*, *hydriodique*, ou les *hydro-chlorates*, les *hydro-bromates*, les *hydriodates*, de l'autre, et généralement avec les hydracides et leurs dérivés, qu'on ne saurait toucher à la nomenclature des premiers, sans bouleverser à l'instant celle des autres, sous peine d'inconséquence; et j'avoue, pour ma part, que

on envisageait cette combinaison de l'hydrogène avecune quantité de soufre excédant celle qui constitue l'acide hydro-sulfurique, comme cor-

non-seulement je vois peu d'inconvénient à maintenir ces dénominations, en attendant que la science ait acquis assez stabilité pour qu'un congrès de chimistes puisse reprendre sous œuvre la législation des noms ; mais encore je ne trouve rien qui ne leur soit de beaucoup inférieur dans les diverses tentatives de substitution de noms qui sont venues à ma connaissance.

Ces changemens d'ailleurs, si je ne me trompe, ne seraient pas seulement fâcheux comme ouvrant une large voie à la confusion de langage, je les crois de plus tout-à-fait sans objet. Si le composé d'eau et d'acide sulfurique réclame un nom qui signale sa nature, ne sera-t-il pas convenablement désigné sous celui d'acide *hydrato-sulfurique?* La différence qui sépare les sulfates doués de leur eau de cristallisation d'avec les mêmes sans cette eau ou après qu'ils l'ont perdue, ne ressortira-t-elle pas suffisamment, si l'on appelle les premiers des *hydrato-sulfates?*

Dans les cas de ce genre, le mot *hydrato* représente d'autant mieux le concours de l'eau comme ingrédient constitutif de certains composés, que sa désinence indique, avec une sorte de précision, l'intervention de l'eau à la manière des acides. J'utilise depuis long-temps cette règle de nomenclature, dans mon enseignement à la Faculté des Sciences; elle me paraît satisfaire convenablement aux nécessités de cette partie de la science; elle respecte les analogies, prévient toute équivoque, et me semble tellement déduite des lois de nomenclature qui régissent la chimie, que je ne saurais m'expliquer comment son adoption ne s'est pas recommandée d'elle-même dès le moment où s'est fait sentir le besoin de dénommer diversement ces sortes de composés.

respondant à cette combinaison d'oxigène et de soufre, qui, moins riche en oxigène que l'acide sulfureux, a pris le nom d'acide *hypo-sulfureux*.

Je n'ai presque pas besoin de dire que j'entendrai par *eaux sulfureuses hydro-sulfuriquées*, celles qui recéleront cet acide libre de toute combinaison, au lieu que l'acide combiné donnera naissance, soit aux eaux *hydro-sulfatées*, soit aux *hydro-sulfatées sulfurées*.

Ces espèces simples se subdiviseront ensuite en sous-espèces et en espèces composées.

Si l'on est en droit de présumer qu'une sulfureuse hydro-sulfuriquée doit agir sur l'économie animale un peu différemment qu'une eau hydro-sulfatée ou hydro-sulfatée sulfurée, il n'est pas moins vraisemblable que l'action médicinale de ces dernières variera aussi, suivant la diversité des bases. En quoi l'hydro-sulfate de soude de nos eaux des Pyrénées diffère-t-il par ses vertus de l'hydro-sulfate de chaux signalé par Westrumb dans quelques eaux sulfureuses de l'Allemagne et retrouvé dans les eaux d'Enghien? C'est ce qu'il serait certainement utile de découvrir, et l'on n'y parviendra qu'autant que ces différences de nature auront été assez nettement établies dans un certain nombre d'eaux sulfureuses pour permettre de confronter, dans le même sens, leurs vertus respectives.

Les sulfureuses hydro-sulfatées donneront donc

comme sous-espèces les *sulfureuses hydro-sulfatées à base de soude*, ou les *sulfureuses hydro-sulfatées à base de chaux*. Il en sera de même des *hydro-sulfatées sulfurées*.

Il est éminemment probable que chaque espèce ou sous-espèce d'eau sulfureuse s'offrira le plus souvent dans la nature, associée à certains autres matériaux actifs qui deviennent eux-mêmes autant de types d'autres espèces d'eaux minérales. Ces sortes d'assortimens constitueront autant d'espèces composées.

S'il est bien constaté, par exemple, qu'une eau sulfureuse contient à la fois un hydro-sulfate et un excès d'acide hydro-sulfurique, je l'envisagerai par cela même comme formée d'une eau hydro-sulfuriquée et d'une eau hydro-sulfatée, et je la désignerai comme espèce composée sous le nom d'eau *sulfureuse sur-hydro-sulfatée*. S'il fallait s'en rapporter à la plupart des analyses, cette espèce composée se montrerait des plus communes. Je suis cependant fort enclin à la regarder comme très-rare.

Cette première espèce composée n'est, à tout prendre, qu'une réunion de deux espèces sulfureuses; mais il arrivera souvent que, faisant même abstraction du principe sulfureux, l'on retrouvera encore dans une eau minérale des conditions suffisantes pour constituer une espèce différente. Telles seraient, par exemple, les eaux qui se montreraient à la fois sulfureuses et acidules; celles qui

outre l'ingrédient sulfureux contiendraient un carbonate alcalin ou un hydriodate; celles enfin qui recéleraient d'assez grandes proportions d'autres matières salines pour n'être pas sans une efficacité particulière, lors même que le caractère sulfureux se serait effacé au contact de l'air. Je désignerai ces espèces composées, qu'il doit être avantageux de signaler à l'attention des médecins et des analystes, par le nom de leurs espèces génératrices, et je les appellerai *eaux sulfureuses acidules*, *sulfureuses carbonatées alcalines*, *sulfureuses hydriodatées*, enfin *sulfureuses salines*.

Il doit être entendu que pour préciser davantage l'espèce sulfureuse qui fera partie de ces eaux composées, il faudra y faire intervenir sa dénomination spécifique, et je les nommerai en conséquence, *sulfureuse hydro-sulfuriquée* ou *hydro-sulfatée acidule*, *sulfureuse hydro-sulfuriquée* ou *hydro-sulfatée carbonatée alcaline*, etc.

Les assortimens qui viennent d'être énumérés et que je compte embrasser dans la méthode, ne sont peut-être pas les seuls que leur importance doive faire comprendre dans le tableau des eaux sulfureuses composées. Il appartient à l'observation médicale et à l'analyse de faire ressortir successivement les associations influentes de ce genre. Si les considérations qui m'ont fait admettre, dans la méthode, des sulfureuses composées, ne sont pas sans quelque justesse, il sera toujours facile d'en étendre l'application à mesure que les acquisitions

auront lieu. L'histoire des eaux sulfureuses ne peut que gagner à ce genre de progrès.

On ne saurait disconvenir que le caractère de ces assortimens intéresse de très-près les vues de la géologie. A l'extension qu'ils semblent prendre et à la constance qu'ils affectent, il est manifeste que leurs matériaux respectifs observent de certains rapports avec la nature des terrains dont les sources proviennent. Bien certainement les eaux sulfureuses hydriodatées dérivent de terrains fort différens de ceux qui donnent naissance aux sulfureuses carbonatées alcalines, et tout fait pressentir que la formation des sulfureuses acidules se rattache à des conditions également très-différentes.

Ce genre de considérations sur lequel on s'est jusqu'ici à peine arrêté, mais dont M. Brongniart a commencé à tracer d'une main savante les premiers linéamens [1], ne peut que mettre à profit la détermination précise des espèces composées, dont les eaux sulfureuses font partie, ce que je me suis spécialement proposé.

C'est précisément dans ce groupe des sulfureuses composées que sont venues se ranger toutes les eaux sulfureuses que j'ai eu à étudier dans les Pyrénées-Orientales, où j'ai dit qu'elles sont si nombreuses; et c'est encore à ce groupe que pa-

[1] *Dict. des Scienc. natur.*, édit. de Levrault, t. XIV, p. 10 et suiv.

raissent appartenir les eaux sulfureuses du reste des Pyrénées. Toutes ces eaux se présentent en effet comme étant sulfureuses hydro – sulfatées carbonatées alcalines, sans excès d'acide hydro-sulfurique, non plus que d'acide carbonique, et la persévérance avec laquelle ce genre de composition se reproduit, ne peut laisser aucun doute sur l'uniformité des conditions, qui dans les régions souterraines du globe président à leur formation.

La détermination des assortimens constitutifs des espèces composées, n'est pas seulement utile aux vues de la géologie et aux spéculations que la théorie peut encourager pour rendre raison de la production de ces eaux ; elle est encore éminemment réclamée pour le meilleur emploi médicinal de ces eaux.

Non-seulement le mode d'activité de l'ingrédient sulfureux doit éprouver certaines modifications dans les sulfureuses composées, suivant le caractère propre des espèces associées, mais encore il arrive souvent qu'une eau sulfureuse composée continue de rendre de signalés services, lors même qu'elle n'est mise en œuvre qu'à la suite de la disparition de l'ingrédient sulfureux. Elle ne le fait alors qu'en vertu des matériaux associés dont le genre d'influence demande d'être bien précisé.

Rien n'est plus commun, dans les Pyrénées-Orientales, que de voir nos eaux sulfureuses car-

bonatées acalines utilisées, alors même que le contact de l'air les a dépouillées de leur ingrédient sulfureux, ou ne leur en a laissé du moins que de faibles proportions. Elles ne se montrent plus dès-lors aussi excitantes du système général ; mais en échange elles paraissent agir plus spécialement sur le système urinaire par une sorte d'énergie sédative, ou tout autre, qui les rend si profitables dans les cas d'affections graveleuses, calculeuses ou catharrales de ces organes. Elles me paraissent devoir la prédominance de ce genre d'effets à la persistance d'une eau alcaline carbonatée. On ne saurait donc méconnaître qu'en effet une classification basée sur la nature des assortimens auxquels peuvent se rattacher des vertus distinctes, n'entre dans les véritables intérêts de la thérapeutique.

La classification que j'essaie demande surtout l'emploi de caractères assez précis pour faire ressortir les distinctions qui lui servent de base. La principale difficulté qui s'est présentée à cet égard se rattachait au besoin de distinguer nettement les cas où l'acide hydro-sulfurique, ingrédient caractéristique des eaux sulfureuses, est libre de toute combinaison, de ceux où il se borne à constituer un hydro-sulfate ou un hydro-sulfate sulfuré, de ceux enfin où les eaux nous le présentent à la fois libre et combiné.

Les indices qu'on a fait valoir dans cette intention me paraissent n'avoir atteint pour la plupart que d'une manière trop imparfaite le but

qu'on se proposait; d'un côté, comme étant d'une application trop embarrassante pour les besoins d'une simple analyse d'indication, de l'autre comme inexacts ou se prêtant à certaines illusions. Dans ce nombre figurent surtout l'ébullition, l'action du vide, l'agitation avec le mercure, etc.

L'ébullition d'une eau sulfureuse a été souvent invoquée pour distinguer l'état libre ou salin de l'ingrédient sulfureux. On a pensé qu'il n'y avait que l'acide libre ou en excès à une combinaison saline qui cédât à l'expansion produite par la chaleur. L'eau sulfureuse a été envisagée comme tenant son ingrédient propre à l'état salin, lorsqu'à la suite de l'ébullition elle continuait de précipiter en noir les sels de plomb ou les sels d'argent. Elle était réputée contenir la totalité ou bien partie de l'acide à l'état libre, lorsque laissant dégager par la chaleur de plus ou moins grandes quantités de cet acide, son aptitude à noircir les sels d'argent se trouvait ou complètement dissipée ou seulement affaiblie.

Les faits que j'ai exposés dans mon Mémoire sur le principe sulfureux de nos eaux, ont mis, ce me semble, hors de doute que les hydro-sulfates neutres soumis à l'ébullition laissent dégager une portion de leur acide. Il a été également démontré qu'à mesure que l'oxigène de l'air contenu dans ces eaux se porte sur le principe sulfureux, l'azote qui s'échappe entraîne avec lui une portion

d'acide hydro-sulfurique, à tel point que si on laisse ces eaux au contact de l'air, cette émission d'acide hydro-sulfurique ne cesse qu'autant que l'ingrédient sulfureux est entièrement épuisé. Il est vrai que ces quantités ne sont pas fort étendues ; mais comme ces eaux sont généralement peu chargées, toute déperdition de ce genre mérite d'être prise en considération, et les résultats énoncés ne permettent nullement d'accueillir qu'une eau sulfureuse tient de l'acide hydro-sulfurique libre ou en excès à une combinaison, par cela seul qu'elle laisse échapper certaines proportions de cet acide à l'aide de l'ébullition. Ce genre d'essais exécuté à l'abri de l'air, ne laissera pas d'être utile comme caractère; il exigera seulement qu'on tienne compte de certaines conditions.

M. Thénard avait proposé de soumettre une eau sulfureuse à l'influence du vide pneumatique, pour éprouver si elle tient son acide hydro-sulfurique libre ou combiné, admettant que le premier seul se dégage dans ce cas [1].

Ce que ce savant chimiste avait présumé paraît avoir été confirmé par M. Longchamp sur l'eau d'Enghien [2]. Lors même que ce genre d'épreuve ne manquerait pas de fidélité, il serait manifestement peu usuel et par conséquent peu

[1] *Traité de chimie*, 4e édit., t. V, p. 180.— 5e édit., t. V, pag. 177.

[2] *Anal. de l'eau d'Enghien*, p. 98.

propre à mon objet. J'ai pu me convaincre, de mon côté, que le vide pneumatique n'indique l'existence de l'acide hydro-sulfurique libre, qu'autant que son émission dépasse certaines limites, et que les hydro-sulfates neutres ne laissent pas de perdre sous forme expansive une portion de leur acide, quand leur dissolution est maintenue sous le vide.

J'ai procédé à cette vérification en soumettant une dissolution d'hydro-sulfate neutre de soude ou de potasse à l'influence du vide pneumatique, avec la précaution de disposer vers la partie supérieure du récipient un morceau de papier imprégné d'acétate de plomb. Le vide était maintenu à environ 0,015 m. : bientôt le papier réactif, revêtant une teinte brune, annonçait qu'il y avait eu émission d'acide hydro-sulfurique.

Des quantités parfaitement égales d'hydro-sulfate neutre cristallisé de potasse ont été introduites dans trois petits bocaux tenant de l'eau distillée. L'une d'elles a été immédiatement précipitée par le nitrate d'argent, et a donné 0,495 gr. de sulfure sec. Les deux autres ont subi l'action du vide, avec cette différence que le vide n'a été prolongé que quatre heures pour l'un de ces bocaux, et l'a été pendant huit heures pour l'autre. Chacun des liquides a été immédiatement précipité à l'aide du même réactif au sortir de l'épreuve. Le premier n'a donné que 0,474 gr., et le second 0,458 gr. Ce double résultat témoigne d'un côté que l'hydro-

sulfate neutre laisse échapper une portion de son acide, de l'autre que cette déperdition est progressive, quoique de peu d'étendue.

Ce que j'avais eu occasion d'observer de la promptitude avec laquelle le papier réactif manifeste l'effet brunissant, lorsque l'eau à laquelle on a fait prendre l'hydro-sulfate n'a pas été préalablement privée d'air, me permettait de croire que le concours de l'air devait faciliter ce dégagement.

J'en ai acquis la certitude, en faisant prendre même dose d'hydro-sulfate à de l'eau déjà désaérée au moyen du vide, et que je replaçais aussitôt sous le récipient. Malgré cette précaution, l'effet brunissant ne laissait pas de se montrer, mais il le faisait sensiblement avec plus de lenteur. Pour activer ce dégagement, il suffisait de retirer le bocal, de l'agiter quelque temps à l'air, et de le remettre sous le récipient pneumatique. Ainsi la présence de l'air dans l'eau est favorable à l'expansion partielle de l'acide des hydro-sulfates, et l'on ne saurait envisager tout dégagement d'acide hydro-sulfurique dans le vide comme un indice irrécusable de l'existence de cet acide à l'état libre ou en excès à une combinaison.

Il ne faut pas croire que la célérité avec laquelle s'épuise l'expansion brunissante dans le vide puisse être un bon indice pour distinguer l'acide libre d'avec l'acide combiné. Je me suis assuré que, dans une heure de temps, je n'avais pas épuisé

cette aptitude d'une once d'eau distillée, à laquelle j'avais fait prendre quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide hydro-sulfurique avant de la soumettre à l'influence du vide. Il en est dans ce cas du vide comme de l'ébullition qui demande à être longuement continuée pour compléter le dépouillement d'une eau hydro-sulfuriquée.

Quelques chimistes ont proposé de constater l'existence, et même d'évaluer les proportions d'acide hydro-sulfurique libre, en utilisant l'action décomposante qu'exerce sur lui le mercure à l'aide de l'agitation, action qui serait réputée inefficace sur ce même acide combiné. Dans cette épreuve l'hydrogène reprend la forme gazeuse, et il se forme à la surface du métal un sulfure de mercure.

Lors même que cette méthode posséderait effectivement les avantages qu'on lui attribue, pour arriver à la détermination précise des quantités, elle serait loin encore de satisfaire aux besoins d'une simple analyse d'indication; elle est trop embarrassante pour se montrer usuelle, et l'expérience a mis hors de doute qu'elle n'est jamais que très-imparfaite, malgré le temps qu'elle demande et la nécessité d'une fréquente agitation. C'est ce dont M. Henry a acquis la certitude, et ce que j'ai pu constater moi-même, reconnaissant au surplus que l'hydro-sulfate neutre n'est pas à l'abri d'une décomposition partielle, suivant que l'eau est plus ou moins aérée, ou qu'elle trouve plus d'occasions

de reprendre de nouvelles quantités d'air pendant la durée de l'épreuve.

M. Henry a cru devoir préférer à cette méthode l'emploi du proto-sulfate de fer, et mieux encore du proto-sulfate de manganèse. Ces réactifs sont réputés utiles pour le genre d'exploration qui nous occupe, en ce qu'ils décomposent l'acide hydro-sulfurique faisant partie d'une combinaison, tout en respectant ce même acide libre. De sorte que si, après l'addition du réactif, on chauffe l'eau sulfureuse, l'acide hydro-sulfurique, qui n'est engagé dans aucune combinaison, s'échappe, et l'hydro-sulfate seul est détruit.

Je n'ai pas cherché à vérifier jusqu'à quel point ce genre d'épreuve remplit les conditions du problème pour lequel on l'a proposé. Il était trop évident pour moi qu'une semblable méthode devenait inadmissible, toutes les fois que l'eau sulfureuse recèle un carbonate alcalin, attendu que cet ingrédient précipiterait également ces réactifs. Or, cette association est des plus ordinaires. Par cela même, ce moyen devenait infidèle comme essai d'indication approprié à la distinction des eaux sulfureuses. M. Henry reconnaît lui-même que, loin d'être instantanés, les effets du proto-sulfate de manganèse sont très-lents à se manifester, et ne produisent un trouble sensible qu'après plus d'une heure. C'est un défaut réel dans le but que je me propose, d'autant que ce chimiste l'accuse en outre d'altérer sensiblement les résultats, lors-

que l'eau contient des carbonates terreux a côté de l'acide hydro-sulfurique [1].

L'odeur des eaux sulfureuses, si nettement distinctive pour les eaux de ce genre, est cependant un fort mauvais caractère spécifique, lorsqu'il s'agit de vérifier si l'acide hydro-sulfurique y est libre ou combiné. M. Longchamp a déjà remarqué que les hydro-sulfates, quoique étant avec excès de base, laissent exhaler une très-forte odeur d'hydrogène sulfuré [2]; mais il n'a point assigné la cause du phénomène. Je crois avoir fait largement ressortir, dans mes essais précédens, que c'est là un effet de l'intervention de l'air atmosphérique, et que l'effet odorant n'est dû qu'à l'expansion de la petite quantité d'acide hydro-sulfurique entraînée par l'azote.

Les effets du vide ont pleinement confirmé, à cet égard, mes premières données. De l'eau hydro-sulfatée étant soumise à l'influence du vide pneumatique en sort inodore; mais il suffit alors de l'agiter au contact de l'air, pour que l'odeur d'hydrogène sulfuré se prononce, et que le papier imprégné d'acétate de plomb prenne bientôt à l'ouverture du bocal une teinte brune. Il en est, dans ce cas, comme de l'émission de cet acide hydro-sulfurique qui se répand autour du bouillon d'une source sulfureuse, alors même qu'elle est purement

[1] *Manuel d'anal. chim. des eaux min.*, p. 174.

[2] *Anal. de l'eau d'Enghien*, p. 96.

hydro-sulfatée. Bien certainement le principe odorant de ces eaux n'est pas entraîné en expansion à l'aide de la vapeur d'eau, ainsi qu'on l'a soutenu, car on peut chauffer ce liquide et activer par conséquent la formation de la vapeur, sans que l'odeur acquière plus d'énergie, tandis que, même après son refroidissement, l'agitation à l'air suffit pour mettre en jeu son expansion odorante.

Pour distinguer l'acide hydro-sulfurique libre d'avec le même en état de combinaison, j'ai utilisé dans mes recherches la dissolution d'acide arsenieux, et cette épreuve m'a paru mieux appropriée que la plupart de celles dont on a fait usage, pour faire ressortir une distinction aussi fondamentale.

On sait que le propre de ce réactif, c'est d'être précipité en jaune par la solution aqueuse d'acide hydro-sulfurique, et de n'offrir rien de semblable lorsqu'il agit sur une combinaison de cet acide, à moins qu'on n'ajoute un acide plus fort, qui décompose la combinaison sulfureuse. C'est dans ce dernier cas que se sont offertes toutes nos eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales, et c'est dans la même catégorie que j'ai retrouvé les eaux de Barèges, de Cauterets, de Bagnères-de-Luchon, etc.

De toutes les eaux sulfureuses que j'ai eu occasion d'examiner et de soumettre à l'influence de ce réactif, une seule est passée au jaune sans l'addition d'aucun acide, et s'est ainsi annoncée comme tenant de l'acide hydro-sulfurique en liberté. Mais

cette eau n'était point pyrénéenne; elle provenait de l'île de Majorque. Wittering avait également signalé les eaux de Caldas, en Portugal, comme jaunissant directement par l'acide arsenieux.

Je dois observer à ce sujet, que, pour que l'indice en question soit légitime, il faut éprouver les eaux sur les lieux; une eau sulfureuse transportée au loin, ou conservée depuis long-temps, pourrait se comporter comme tenant de l'acide libre, et n'en être redevable qu'à certaines altérations que le transport ou la longue conservation lui ont fait subir.

On ne peut disconvenir que ce réactif ne soit d'un emploi facile, très-expéditif dans ses effets, et nettement indicateur des différences qu'il est chargé de faire ressortir. Il ne laisserait rien à désirer sous ce rapport, s'il se montrait assez délicat pour être accessible aux plus petites doses d'acide hydro-sulfurique libre. Or, j'ai constaté, dans mon Mémoire sur le principe sulfureux, que lorsque cet acide n'est contenu libre dans les eaux qu'en très-petites proportions, il ne jaunit plus l'acide arsenieux, à moins qu'on n'ajoute un acide, ce qui simule, dans ce cas, la présence d'un hydrosulfate; circonstance fort remarquable, dont il convient de tenir note. Il est vrai que la limite à laquelle le réactif arsenical cesse d'être efficace est tellement resserrée, que son utilité pour ce genre d'indications n'en est que faiblement bornée, d'autant qu'il n'est, je crois, aucune épreuve ana-

logue qui n'entraîne des inconvéniens plus graves.

Il est bon de noter également, relativement aux effets de l'acide arsenieux, que, pour être à l'abri de toute illusion, ils doivent se prononcer, non dans des flacons fermés et à la longue, mais dans des vaisseaux ouverts, et avec une certaine promptitude. Si l'on projette quelques gouttes d'une solution d'acide arsenieux dans un flacon plein d'eau sulfureuse hydro-sulfatée, et qu'on le bouche ensuite, il arrive familièrement que la nuance jaune finit par se montrer au bout d'un certain temps. J'ai dit ailleurs que c'était l'effet de cette portion d'acide hydro-sulfurique que l'azote entraîne, et qui forcément retenu dans le liquide, éprouve à sa manière l'effet du réactif, et donne lieu à la manifestation, d'ailleurs très-bornée, d'un peu de sulfure jaune d'arsenic.

Un phénomène à peu près semblable peut s'observer dans les épreuves qui ont pour objet de constater si le composé salin qui contient l'acide hydro-sulfurique, existe dans les eaux sous forme d'hydro-sulfate ou d'hydro-sulfate sulfuré, et réclame par conséquent une attention spéciale.

Si l'on verse, par exemple, de l'acide acétique ou de l'acide hydro-chlorique dans une eau qui se borne à tenir un hydro-sulfate pur, nulle précipitation de soufre n'a lieu instantanément, comme ferait un hydro-sulfate sulfuré; mais, après un certain temps, le liquide perd sa transparence, et finit par offrir un léger dépôt d'une matière d'un

blanc sale qu'on reconnaît pour être du soufre. On serait tenté d'envisager ce soufre comme un débris d'un hydro-sulfate sulfuré, si l'on ne savait que l'acide ajouté a dû mettre à nu de l'acide hydro-sulfurique, qui, subissant l'action de l'air contenu dans l'eau, a pu laisser précipiter son soufre. C'est un résultat que j'ai déjà établi ailleurs; je ne le rappelle ici que pour le mettre de plus près en rapport avec la nécessité d'explorer les circonstances les plus saillantes de la composition des eaux sulfureuses.

SECTION III.

De la distribution des eaux sulfureuses en espèces et de leur signalement respectif.

Les eaux sulfureuses naturelles peuvent s'offrir avec des températures basses ou élevées, quoique leur nature se montre la même. C'est du moins ce que j'ai eu occasion de vérifier sur les eaux des Pyrénées-Orientales, et ce que l'analogie permet d'étendre aux autres sulfureuses.

La température des eaux sulfureuses, comme celle des autres ordres d'eaux minérales, est sans contredit une des circonstances les plus importantes de leur histoire. Elle intéresse non-seulement le parti qu'on peut en tirer en thérapeutique, mais encore les vues spéculatives que l'on peut essayer sur le mode de leur formation souterraine.

Aussi propose-t-on communément de séparer

les eaux sulfureuses en deux groupes distincts, suivant qu'elles sont *froides* ou *thermales*.

C'est donc sur leurs rapports de température que se fonde la première condition de leur classification la plus générale. Mais cette distinction si saillante, tant qu'on envisage les points extrêmes des limites de température dont ces eaux sont susceptibles, ne manque ni de vague, ni de difficultés, quand on se rapproche du point de partage. J'oserai même dire qu'en maintenant cette distinction d'après les données qu'on semble avoir prises pour bases, on la rend à peu près étrangère au but que l'on paraissait s'être proposé.

Si je cherche dans les ouvrages les plus répandus ce que je dois entendre par *eaux thermales* et par *eaux froides*, je ne rencontre partout qu'indécision et qu'arbitraire.

Quand on me dit vaguement *que les eaux thermales sont celles qui, en sortant du sein de la terre, se trouvent pourvues d'un degré de chaleur plus ou moins élevé* [1], je ne vois rien là qui m'apprenne à quelles conditions une eau cessera de compter parmi *les thermales*, pour figurer parmi *les froides*.

Quelle idée serai-je en droit de me faire du caractère thermal des eaux minérales, si l'on me signale les eaux thermales comme marquant depuis 20° jusqu'à 80° R., et les eaux froides comme pouvant varier de 0 à + 28° ? Il y aurait donc des

[1] *Dict. des Scienc. méd.*, art. Thermales.

eaux froides à 27° R., et des eaux thermales qui n'auraient que 21° [1]? Cela ne saurait se concilier.

Quelques écrivains, accueillant comme terme de comparaison, les températures atmosphériques, ont désigné du nom de *froides* les eaux dont la température n'excède pas celle de l'air ambiant, et ont réservé, au contraire, la dénomination de *thermales* ou *chaudes*, pour les eaux dont la température est plus élevée. Une pareille détermination était sans doute plus légitime; mais n'expose-t-elle pas elle-même à considérer comme eau thermale, le matin ou en hiver, une eau qui, sans changer de température, ne mériterait plus d'être rangée que parmi les froides à midi ou en été?

Lors même qu'on prendrait la température moyenne de l'année dans chaque climat, pour limite de ce qu'on doit entendre par eaux froides ou eaux thermales, on n'échapperait pas à l'inconvénient de voir certaines sources sulfureuses offrant mêmes températures, figurer, là parmi les froides, ici au nombre des thermales.

Le caractère thermal me paraît devoir être envisagé, soit sous le rapport géologique, soit sous le rapport thérapeutique, et doit être évalué très-diversement dans ces deux cas.

Une eau sulfureuse doit être réputée *géologiquement thermale*, quand, à sa sortie de la terre, elle se présente avec une température sensiblement

[1] *L. C.*, art. Eaux minér.

supérieure à celle des couches superficielles du globe, telle que nous la donnent les sources d'eau commune du voisinage, les eaux des puits, etc. Au contraire, elle ne devra compter que parmi les froides, tant que sa température se montrera en équilibre avec celles des couches peu profondes du terrain qui lui livre passage.

On ne pourra donc décider si une eau d'une température un peu basse a cessé d'appartenir aux eaux thermales, qu'autant qu'on se sera assuré par des évaluations convenables, que les eaux communes de source, de puits, etc., ont à peu près, dans les environs, même température qu'elle.

Admettons, par exemple, qu'une eau sulfureuse arrive à son bouillon avec une température de 14 à 20° C., dans des lieux où les eaux communes de puits, de fontaine, qui sont censées ne parcourir que les couches superficielles du globe, n'offriraient qu'une chaleur de 10 à 12°; n'est-il pas évident que la source minérale s'annonce encore comme thermale; et n'est-on pas assuré, par cet excédent de température, qu'elle a dû être primitivement bien plus chaude, puisqu'elle a pu parcourir les terrains supérieurs, sans être abaissée au même degré de température que les eaux communes?

C'est une remarque que j'ai déjà faite dans mon Mémoire sur la chaleur des eaux thermales, lorsque cherchant à découvrir quels rapports observe la thermalité avec la nature des eaux sulfureuses, j'ai été conduit à ce résultat, que toutes les eaux

sulfureuses les plus froides que j'ai trouvées dans les Pyrénées – Orientales, même celles qui n'offraient qu'une température de 16°, n'en étaient pas moins thermales d'origine, et s'étaient seulement refroidies à ce point dans leur cours souterrain, à travers des couches terrestres d'où coulaient des sources de 10 à 12° C.

S'il en était ailleurs comme dans les Pyrénées-Orientales, il est évident que les eaux sulfureuses devraient toutes être considérées comme géologiquement thermales. Il n'appartient qu'à une évaluation dirigée dans ce sens, de faire ressortir définitivement ce qu'il en est. Certes, un tel résultat ne serait pas indifférent pour les vues spéculatives dont la production souterraine de ces eaux peut devenir l'objet. Il offrirait du moins une disparate remarquable entre les eaux sulfureuses et les eaux acidules; celles-ci coïncidant manifestement, tantôt avec de hautes températures, et tantôt avec des températures qui ne diffèrent point de celles des eaux communes environnantes.

Il est facile de voir, d'après cela, qu'il peut se trouver des sulfureuses véritablement thermales, qui n'aient que 12° ou 14° C., au lieu que d'autres devraient être réputées froides, tout en étant à 20° C. Cela dépendrait uniquement de la diversité des contrées où les sources seraient situées.

Lorsque la distinction des eaux sulfureuses en *froides* et *thermales* n'est relative qu'au point de vue thérapeutique, c'est-à-dire au genre d'appli-

cation et d'effets dont elles sont susceptibles dans le traitement des maladies, elle doit évidemment reposer sur des bases différentes. Dans ce cas, la température décide du mode d'administration de ces eaux, ou des opérations préliminaires qu'elles doivent subir pour être appropriées aux diverses indications pour lesquelles on les emploie.

On n'utilise guère les eaux sulfureuses telles que la nature les a faites, pour les administrer sous forme de bains, qu'autant que leur température s'élève au-dessus de 35° C. Ce n'est, pour ainsi dire, qu'alors qu'elles sont *thérapeutiquement thermales;* et elles le sont souvent à un tel degré qu'on ne saurait les mettre en usage qu'à la suite d'une réfrigération plus ou moins étendue. A tout prendre, on pourrait envisager comme *froides*, sous le rapport thérapeutique, toutes celles qui, étant au-dessous de 35° C., ont besoin d'être chauffées artificiellement, pour être appropriées au mode d'administration dont il s'agit.

En supposant qu'il fût question de classer les eaux sulfureuses en raison de l'influence qu'elles peuvent exercer par leur température, et qu'on dût les utiliser telles que la nature nous les donne, il ne suffirait pas de les diviser en *froides* et en *chaudes* ou *thermales;* il faudrait admettre encore le groupe intermédiaire des eaux tempérées qui viendraient se placer entre + 20 C. et + 37,5° C. Il est certain du moins que, dans l'emploi médicinal de l'eau commune, ce sont là les trois con-

ditions principales de température qui tendent à modifier ses effets sur l'économie.

Tableau de classification des eaux sulfureuses.

Genre.	Espèces simples.	Sous-espèces.	Espèces composées.
Eaux sulfureuses.	I. S. hydro-sulfuriquée.		1. S. sur hydro-sulfatée. 2 Sulfureuse acidule. 3. S. hydro-sulfatée. Carbonatée alcaline. 4. S. hydriodatée. 5. S. saline.
	II. S. hydro-sulfatée.	*a.* Alcaline.	
		b. Calcaire.	
	III. S. hydro-sulfatée sulfurée.	*a.* Alcaline.	
		b. Calcaire.	

Signalement générique des eaux sulfureuses.

Leur nature. Ces eaux doivent leurs propriétés chimiques les plus saillantes, comme leurs plus notables vertus, à la présence de l'acide hydro-sulfurique, soit libre et dans un état de simple dissolution, soit combiné avec certaines bases et formant alors, ou des hydro-sulfates, ou des hydro-sulfates sulfurés.

Leur signalement. Les eaux sulfureuses exhalent, à des degrés différens, ce que l'on nomme *l'odeur hépatique* ou d'œufs pourris. Elles brunissent ou noircissent les métaux blancs, notamment l'argent;

précipitent en brun ou en noir les sels d'argent ou les sels de plomb ; le précipité formé est un sulfure métallique.

Caractères secondaires ou d'association. Ces eaux semblent s'accompagner communément de certains phénomènes dont la vérification, comme caractère secondaire, n'est pas sans importance pour la doctrine générale. Jusqu'à quel point ces caractères associés coïncident-ils avec les diverses modifications dont le principe sulfureux est susceptible ? C'est une question à laquelle il ne sera possible de satisfaire, qu'autant qu'on aura exécuté sur toutes ces eaux les épreuves que j'ai réalisées sur celles des Pyrénées-Orientales.

Je range au nombre de ces caractères coïncidens :

L'émission de gaz azote.

L'existence dans l'eau d'une certaine quantité de glairine ou matière carbonisable destructible par le feu avec production d'ammoniaque.

La présence, au bouillon des sources, de concrétions d'un aspect glaireux se comportant au feu après dessiccation comme autant de matières carbonisables azotifères.

La nature des terrains qui leur livrent passage.

Emission de gaz azote. Du gaz azote s'échappe spontanément du sein de ces eaux en bouillonnemens plus ou moins abondans. Ce bouillonnement se montre de lui-même aux sources dont le bouil-

lon est disposé convenablement pour la manifestation des fluides gazeux. Il peut, le plus souvent, être mis en évidence aux autres sources, au moyen de dispositions qui impriment au cours de l'eau une direction de bas en haut.

Le gaz recueilli à la manière ordinaire, et lavé à l'eau de chaux qui le dépouille, soit de l'acide carbonique, soit de l'acide hydro-sulfurique qui pourraient s'y trouver mêlés, doit, pour être réputé de l'azote pur, offrir les caractères suivans : être non inflammable, éteindre une bougie allumée, n'être pas soluble à l'eau, n'offrir aucun vestige de rutilance ni aucune diminution de volume, quand on fait agir sur lui le gaz oxide nitrique.

Glairine dissoute. Le résidu de l'évaporation de l'eau sulfureuse, introduit après dessiccation dans un tube de verre fermé par un bout et placé sur les charbons ardens, prend une teinte noire, se charbonne et laisse dégager des vapeurs qui ramènent au bleu le papier tournesol rougi par un acide, lorsqu'on l'applique à l'ouverture du tube, ou qui décident la formation de vapeurs denses, aux approches d'un papier imprégné d'acide hydro-chlorique ; ce double effet est l'ouvrage d'un peu d'ammoniaque.

Glaires concrètes. Soit qu'on les ait recueillies en faisant couler les eaux à travers les mailles d'un tamis, ou qu'on les ait ramassées dans les canaux par où les eaux s'échappent et où elles forment le plus souvent des traînées d'une matière blanche

analogue à la pâte de papier, quoique la nuance et la configuration puissent en être très-variables, ces concrétions glaireuses, étant desséchées et soumises ensuite dans un tube de verre à l'action du feu, laissent dégager, entre autres produits, de l'acide hydro-sulfurique et de l'ammoniaque, en laissant un résidu charbonneux.

Pour constater ce double dégagement, il suffit de rapprocher de l'ouverture du tube, soit du papier imprégné d'acétate de plomb que l'acide hydro-sulfurique noircit, soit du papier tournesol rougi par un acide et dont la nuance bleue est rétablie par l'ammoniaque.

Ce concours d'effets témoigne que la substance éprouvée recèle, à côté de ses autres élémens, du soufre, de l'hydrogène et de l'azote.

Caractère géognostique. Tout annonce que certaines conditions de la nature des eaux sulfureuses sont subordonnées à la nature des terrains qui leur livrent passage, ou coïncident du moins avec certains ordres de terrains; la détermination géognostique devrait donc accompagner constamment la détermination du caractère sulfureux de ces eaux.

On conçoit qu'après une série suffisante d'observations de ce genre, telle circonstance géognostique, qui se serait montrée assez familièrement associée à telle ou telle forme de l'ingrédient sulfureux ou à telle modification de nature, mériterait d'être accueillie comme en étant un indice puissant.

PREMIÈRE ESPÈCE SIMPLE.

Eau hydro-sulfuriquée.

Nature. L'ingrédient sulfureux y est sous forme d'acide hydro-sulfurique libre et simplement dissous dans l'eau.

Signalement. Odeur vive d'œufs couvés; jaunissant l'acide arsenieux sans le secours d'un autre acide; noircissant promptement le papier imprégné d'acétate de plomb, quoique tenu hors du liquide; perdant par l'ébullition à l'abri de l'air la faculté de précipiter en brun les sels de plomb; la perdant encore par son agitation avec le mercure; l'eau de chaux enveloppant sensiblement l'odeur hépatique.

Etat naturel. Cette manière d'être de l'ingrédient sulfureux avait été réputée jusqu'ici la plus générale. On ne représente guère encore les eaux sulfureuses dans les ouvrages classiques, que sous l'aspect d'eaux hydro-sulfuriquées. Dans la plupart des travaux analytiques, on leur attribue l'acide hydro-sulfurique sous forme libre, et les proportions sont évaluées en volume. Enfin, dans l'art de copier les eaux sulfureuses de la nature, on conseille principalement de charger l'eau commune de certaines proportions d'acide hydro-sulfurique.

Malgré l'ascendant de présomptions aussi fortes,

je ne serais pas surpris qu'il n'existât point d'eau simplement hydro-sulfuriquée, si ce n'est au voisinage des volcans. Les preuves qu'on en a fournies jusqu'à présent, sont du moins fort suspectes. Il n'appartient qu'à la science de l'analyse, mise ainsi en éveil, de prononcer en dernier ressort.

DEUXIÈME ESPÈCE SIMPLE.

Sulfureuse hydro-sulfatée.

Nature. L'acide hydro-sulfurique ne s'y présente que combiné et sous la forme d'un simple hydro-sulfate.

Signalement. Odeur sulfureuse faible, quoique hépatique; ne jaunissant l'acide arsenieux qu'après l'addition d'un autre acide; continuant de produire l'effet caractéristique sur les sels de plomb et l'acide arsenieux après l'ébullition à l'abri de l'air. Le papier imprégné d'acétate de plomb, placé hors du liquide, brunit lentement, à moins qu'on n'ajoute un acide; les acides avivent l'odeur hépatique et dégagent de l'acide hydro-sulfurique, mais sans précipiter du soufre.

Etat naturel. L'existence des hydro-sulfates dans les eaux sulfureuses était naguère à peine entrevue; quelques travaux d'une date récente semblent lui assigner une extension remarquable. J'ai pu signaler toutes les eaux sulfureuses des Py-

rénées-Orientales comme tenant leur ingrédient caractéristique sous forme d'hydro-sulfate. Les eaux sulfureuses des autres régions pyrénéennes que j'ai eu occasion d'examiner, telles que celles de Baréges, de Saint-Sauveur, Cauterets, Bagnères-de-Luchon, m'ont paru être dans le même cas, et j'ai quelques raisons de penser que c'est la forme la plus générale.

Il est vrai que les eaux sulfureuses des Pyrénées viennent toutes se ranger, en vertu de cette espèce simple, dans une espèce composée. L'analyse trouvera-t-elle ultérieurement des eaux sulfureuses qui, appartenant à l'espèce hydro-sulfatée, resteraient néanmoins étrangères aux conditions d'où naissent les espèces composées ? C'est ce que l'expérience seule peut faire ressortir.

Les eaux de cette espèce sont exposées à une cause d'illusion contre laquelle il faut être en garde. C'est que, malgré que l'acide hydro-sulfurique s'y trouve à l'état de combinaison, une portion de cet acide se répand néanmoins sous forme expansive dans l'atmosphère qui entoure le bouillon des sources. Les causes des phénomènes ont été signalées dans mon Mémoire sur le principe sulfureux.

Les eaux sulfureuses hydro-sulfatées se subdivisent en deux sous-espèces, selon que l'hydro-sulfate est à base alcaline ou à base de chaux.

a. Sulfureuse hydro-sulfatée alcaline. Cette sous-espèce contient un hydro-sulfate communé-

ment à base de soude, mais qui pourrait être à base de potasse.

Signalement. L'acide carbonique ne trouble point la transparence de l'eau. Si après avoir fait subir à l'eau l'ébullition à l'abri de l'air, dans le but de précipiter les carbonates terreux qui pourraient s'y trouver, on ajoute de l'acide oxalique, l'odeur est avivée, il y a dégagement d'acide hydro-sulfurique sans précipitation d'oxalate de chaux ni de soufre.

Etat naturel. L'hydro-sulfate de soude est l'ingrédient distinctif des eaux sulfureuses des Pyrénées qui proviennent généralement des terrains primitifs et cristallisés. Tout fait pressentir que la sous-espèce actuelle sera le plus souvent constituée par un hydro-sulfate de soude; mais il pourra se présenter aussi un hydro-sulfate à base de potasse. La distinction de ces deux sortes d'hydro-sulfates alcalins serait difficilement l'ouvrage d'une simple épreuve par les réactifs d'indication. On ne peut guère l'attendre que de procédés analytiques plus compliqués qui ne sauraient être invoqués ici. L'emploi même de l'hydro-chlorate de platine ne serait efficace qu'autant qu'il agirait sur un liquide très-concentré, et il serait difficile d'amener à ce point de densité une eau sulfureuse hydro-sulfatée, sans dénaturer complètement le caractère sulfureux.

b. Sulfureuse hydro-sulfatée calcaire. Caractérisée par la présence d'un hydro-sulfate de chaux.

Signalement. L'eau sulfureuse, qui vient de subir l'ébullition à l'abri de l'air, dans le but d'en élaguer les carbonates terreux, si elle en tenait, est d'abord troublée par la solution aqueuse d'acide carbonique et mieux encore par un courant de cet acide gazeux; elle s'éclaircit de nouveau bientôt après, mais se trouble définitivement par l'ébullition; il se forme alors avec lenteur un dépôt de matière blanchâtre qui est soluble en entier avec effervescence par l'acide acétique ou l'acide hydrochlorique; elle se trouble encore par la simple concentration au contact de l'air, mais très-lentement. L'acide oxalique exalte l'odeur hépatique, et dégage de l'acide hydro-sulfurique avec précipitation d'oxalate de chaux sans soufre.

Etat naturel. L'hydro-sulfate de chaux a été signalé dans un certain nombre d'eaux sulfureuses. Westrumb avait reconnu ce sel dans plusieurs sources de l'Allemagne, au point de prétendre que c'était le minéralisateur le plus ordinaire de cette classe d'eaux [1]. Cette assertion est certainement trop générale. Les eaux sulfureuses des Pyrénées, où elles sont si répandues, sont en effet tellement dépouillées de sels calcaires que, dans mes recherches, il ne m'a été guère possible de manifester leur présence à l'aide des oxalates alcalins qu'on sait être d'ailleurs les réactifs les plus efficaces pour ce genre d'indication [2].

[1] *Annal. de chim.*, t. LXII, p. 83.

[2] Le docteur Duménil, qui s'est livré récemment à l'examen

Les eaux d'Acqui en Piémont, qui, suivant l'analyse de M. Mojon, tiennent de l'hydro-sulfate de chaux, appartiendraient encore à cette même sous-espèce [1].

Quand les eaux sulfureuses auront été analysées avec les soins que réclame la distinction des formes de l'ingrédient sulfureux, et que leur constitution chimique sera convenablement rapprochée de la constitution géognostique des terrains qui leur livrent passage, peut-être s'apercevra-t-on que les eaux qui embrassent cette sous-espèce coïncident avec certaines circonstances géologiques déterminables. Jusque-là on ne peut se permettre que de pressentir la chose comme probable.

Il y aurait lieu peut-être à former une sous-espèce distincte des eaux contenant à la fois un hydro-sulfate alcalin et un hydro-sulfate calcaire, ainsi que M. Longchamp l'a reconnu aux sources d'Enghien [2]; peut-être faudrait-il encore, pour cette distinction des sous-espèces, tenir compte

des eaux sulfureuses d'*Eilsen*, *principauté de Schaumbourg-lippe*, n'a pu confirmer les résultats énoncés par Westrumb, relativement à l'hydro-sulfate de chaux. Ces eaux, soumises à l'ébullition à l'abri de l'air, n'ont plus offert à cet explorateur d'indice d'acide hydro-sulfurique et s'annonçaient ainsi comme dépourvues d'hydro-sulfates. (*Journ. de chim. méd.*, t. II, p. 570.)

[1] M. Alibert, *Précis sur les Eaux minérales*, p. 476.

[2] *Anal. de l'eau min. sulf. d'Enghien*, p. 114.

de la présence d'un hydro-sulfate de potasse et d'un hydro-sulfate de magnésie. Ce serait, je crois, une détermination utile, mais qu'il ne serait pas aisé d'entreprendre dans l'état actuel de la science, par les seuls procédés de l'analyse d'indication et à l'aide de manipulations qui fussent à la portée de mains faiblement exercées.

TROISIÈME ESPÈCE SIMPLE.

Sulfureuse hydro-sulfatée sulfurée.

Nature. L'acide hydro-sulfurique s'y montre, comme dans l'espèce précédente, combiné à une base; mais il y est en même temps associé à une plus grande proportion de soufre qu'il n'en retient sous sa forme gazeuse et dans les hydro-sulfates. Le composé qui en résulte constitue ce qu'on nomme un hydro-sulfate sulfuré.

Signalement. Odeur hépatique faible; l'acide arsenieux ne se colorant en jaune qu'après l'addition d'un autre acide; même effet sur les sels de plomb et l'acide arsenieux après l'ébullition à l'abri de l'air, seulement un peu moins intense; l'acide acétique avivant l'odeur sulfureuse, et dégageant de l'acide hydro-sulfurique en même temps que le liquide se trouble et qu'il se précipite du soufre.

Etat naturel. Cette modification du principe sulfureux se présente-t-elle dans les eaux naturelles?

Y est-elle rare ou fréquente? Si l'on s'en rapportait aux suggestions de la théorie, ou seulement si l'on accueillait de prétendues données de l'analyse, on serait porté à convenir que c'est principalement sous forme d'hydro-sulfate sulfuré que doivent s'y montrer les combinaisons de l'acide hydro-sulfurique. Cependant, si l'on examine la chose de près, on ne trouve pour ainsi dire aucun fait bien avéré qui dépose sans réplique en faveur de l'existence des hydro-sulfates sulfurés dans ces eaux.

Les analystes ont cité quelquefois les eaux sulfureuses comme tenant des *sulfures*, ce qui suppose un hydro-sulfate sulfuré; cependant ces mêmes eaux ne sont pas troublées par l'addition d'un acide, ce qui témoigne que l'assertion est inexacte, et que la combinaison dont l'acide fait partie est sans excès de soufre. C'est ainsi que Bayen avait attribué un sulfure alcalin à l'eau de Bagnères-de-Luchon qui ne contient bien évidemment qu'un hydro-sulfate. Il est vrai que ce résultat de Bayen avait été constaté bien long-temps avant que ces distinctions entre les diverses manières d'être du principe sulfureux aient pu être saisies.

On sait, d'un autre côté, que lorsque les hydro-sulfates sont en dissolution dans l'eau et soumis à l'ascendant de l'air, ils se métamorphosent bientôt en hydro-sulfates sulfurés. Ne serait-on pas tenté d'en déduire que, lors même que les eaux sulfureuses se seraient primitivement chargées d'hydro-sulfates, elles devraient offrir à leur point

d'émergence un hydro-sulfate sulfuré, attendu qu'elles subissent dans leur cours souterrain l'action de l'air que les eaux entraînent ? Il est de fait, cependant, que les choses ne se passent pas ainsi. Tout semble indiquer que si l'hydro-sulfate des eaux naturelles ne subit point le changement en question, c'est à la grande quantité de véhicule qui l'entraîne qu'il faut l'attribuer.

Ainsi l'admission de cette espèce simple ne peut être définitive qu'autant que l'expérience se serait nettement prononcée dans ce sens.

L'hydro-sulfate sulfuré pouvant être, comme l'hydro-sulfate simple, à base d'alcali ou à base de chaux, l'analogie autorise également la distinction de cette espèce en deux sous-espèces.

a. Sulfureuse hydro-sulfatée sulfurée alcaline. Cette première sous-espèce se composerait d'un hydro-sulfate sulfuré à base de soude ou de potasse.

Signalement. L'eau se trouble par un courant d'acide carbonique ; la matière insoluble qui se sépare n'est nullement soluble par l'acide acétique ; si on la projette sur les charbons ardens, elle brûle à l'instar du soufre, sans résidu ; l'acide oxalique avive l'odeur hépatique, dégage de l'acide hydro-sulfurique et produit un précipité qui n'est que du soufre.

b. Sulfureuse hydro-sulfatée sulfurée calcaire. L'hydro-sulfate sulfuré y est à base de chaux.

Signalement. L'eau se trouble par un courant

d'acide carbonique ; en la faisant bouillir à l'abri de l'air et laissant reposer, il se forme un dépôt de matière insoluble qui est en partie attaquable avec effervescence par l'acide acétique, ce qui reste offrant les caractères du soufre ; l'acide oxalique avive l'odeur hépatique et décide un précipité, composé de soufre qui le fait brûler avec odeur vive d'acide sulfureux et d'oxalate de chaux qui se charbonne au feu en laissant de la chaux caustique [1].

Etat naturel de ces deux sous-espèces. Nous manquons de faits précis pour le déterminer. Une révision des eaux sulfureuses convenablement dirigée, pourra seule témoigner s'il existe des hy-

[1] N'ayant jamais eu occasion d'éprouver de pareilles eaux, j'ai dû préciser ces caractères en agissant sur des produits artificiels. Cet examen m'a offert les résultats suivans :

On a fait prendre à 100 gram. d'eau distillée, tantôt une goutte de solution d'hydro-sulfate sulfuré à base d'alcali, tantôt une goutte d'hydro-sulfate calcaire, tantôt enfin une goutte d'hydro-sulfate sulfuré de chaux. En établissant un courant d'acide carbonique à travers ces liquides, on voit le premier louchir d'une manière permanente ; le second se troubler d'abord, s'éclaircir ensuite et se troubler de nouveau par l'ébullition ; le troisième perdre sa transparence, mais devenir sensiblement plus opaque par l'ébullition. Dans tous les cas, la filtration ordinaire se montre insuffisante pour éclaircir le liquide ; le seul repos après l'ébullition a produit cet effet, mais toujours avec une grande lenteur. Il faudra agir sur d'assez fortes quantités de liquide, pour obtenir des proportions de précipité qui suffisent aux épreuves.

dro-sulfates sulfurés à base d'alcali ou à base de chaux, et conduirait ainsi à apprécier quelles peuvent être les circonstances d'association qui accompagnent de préférence cette double forme de l'ingrédient sulfureux.

ESPÈCES COMPOSÉES.

Les eaux minérales que cette qualification concerne se présentent comme formées, soit par la réunion de deux espèces sulfureuses simples, soit par l'association d'une eau sulfureuse avec une autre espèce d'eau minérale.

Dans ce sens, une eau qui offrirait à la fois un hydro-sulfate et une portion d'acide hydro-sulfurique libre, se prêterait à être envisagée comme résultant du concours d'une eau hydro-sulfuriquée et d'une eau hydro-sulfatée.

A tout prendre, chacune des espèces simples qui viennent d'être signalées pourrait concourir à former une espèce composée, en s'associant, par exemple, à une eau acidule, à une eau alcaline, etc. Il pourrait donc y avoir non-seulement *des sulfureuses hydro-sulfuriquées acidules*, *des hydro-sulfuriquées carbonatées alcalines*, etc., mais encore *des sulfureuses hydro-sulfatées acidules*, *des hydro-sulfatées carbonatées alcalines*, etc. Chaque assortiment serait déterminé par le signalement de l'espèce sulfureuse simple qui en ferait partie, joint au signalement de l'espèce associée. L'application se présente comme d'elle-même.

Pour ne pas trop multiplier ces espèces composées, j'ai cru devoir me contenter d'y faire intervenir l'espèce sulfureuse par une indication purement générique.

PREMIÈRE ESPÈCE COMPOSÉE.

Sulfureuse sur-hydro-sulfatée.

Composition. L'acide hydro-sulfurique s'y montre à la fois libre et combiné. Si ces eaux tiennent un hydro-sulfate, elles renferment aussi un excès d'acide hydro-sulfurique. On peut les concevoir comme réunissant une sulfureuse hydro-sulfuriquée et une sulfureuse hydro-sulfatée.

Signalement. L'acide arsenieux est jauni par l'eau sulfureuse avant l'ébullition sans le secours d'un acide; il est jauni encore après l'ébullition, mais alors moyennant l'addition d'un acide.

État naturel. Si l'on s'en rapportait aux indications les plus communes, il n'y aurait point d'eau sulfureuse tenant un hydro-sulfate qui ne contînt également une portion de son acide hydro-sulfurique à l'état libre, et qui ne vînt par conséquent se ranger dans cette espèce. C'est qu'en effet il n'est point d'eau hydro-sulfatée qui, soumise à l'ébullition, ne laisse échapper une certaine portion de son acide; c'est qu'il n'en est point qui ne répande de l'acide hydro-sulfurique dans l'atmosphère qui entoure son bouillon. Mais ce

double dégagement d'acide hydro-sulfurique suppose-t-il de rigueur que cette portion d'acide est libre ou en excès à une combinaison ? J'ai prouvé le contraire, en faisant voir que les hydro-sulfates neutres ne se comportaient pas autrement.

Je n'ai trouvé dans les Pyrénées-Orientales aucune eau sulfureuse qui ne donnât de l'acide hydro-sulfurique par l'ébullition, et qui n'en exhalât autour de la source, quoique tout annonce qu'elles sont simplement hydro-sulfatées. L'ébullition serait donc un mauvais moyen de vérifier si une eau sulfureuse renferme de l'acide hydro-sulfurique libre, à moins que la quantité émise ne dépassât certaines limites. L'épreuve par l'acide arsenieux sera de tout point plus décisive.

J'ai déjà eu occasion de dire que de toutes les eaux sulfureuses que j'ai examinées, une seule s'était comportée comme appartenant à cette espèce et provenait de l'île Majorque. C'est encore dans ce groupe que sembleraient se ranger les eaux de *Caldas da Rainhas* en Portugal, si l'on s'en rapportait à quelques essais de Withering, ainsi qu'aux suggestions de l'analogie.

DEUXIÈME ESPÈCE COMPOSÉE.

Sulfureuse acidule.

Composition. Une eau acidule gazeuse plus ou

moins riche en acide carbonique libre, se trouve associée à une eau sulfureuse de l'une des trois espèces simples qui ont été énumérées.

Signalement. L'ébullition dégage de l'acide carbonique et plus ou moins d'acide hydro-sulfurique. Le papier imprégné d'acétate de plomb brunit plus ou moins au contact des gaz que fournit le liquide. La transmission de ces gaz à travers l'eau de baryte fait naître un précipité de carbonate de baryte, tandis que cette eau filtrée précipite les sels d'argent ou ceux de plomb sous une teinte plus ou moins brune.

État naturel. S'il fallait s'en rapporter aux résultats énoncés par M. Poumier [1], les eaux de Barèges, Cauterets, Saint-Sauveur, etc., rentreraient dans cette espèce; car il leur attribue de fournir par l'ébullition un mélange gazeux d'acide carbonique et d'acide hydro-sulfurique. Ce que j'ai vu de ces eaux, ce que j'ai pu constater sur les sulfureuses des Pyrénées-Orientales me fait rejeter ce prétendu résultat, et regarder cette association des deux acides gazeux en liberté comme étant bien moins commune qu'on ne le suppose.

On a cité l'acide carbonique gazeux comme ingrédient, en proportions notables, des eaux sulfureuses d'Aix-la-Chapelle, Aix en Savoie, Bade (Suisse), Acqui (Piémont), Gréoulx (Basses-

[1] *Anal. et propr. méd. des eaux min. et therm. de Barèges*, etc. *Passim.*

Alpes, Evaux (département de la Creuse), Bagnols (département de la Lozère), etc., etc. Si l'appréciation est fondée, c'est dans l'espèce actuelle que ces eaux viennent se ranger.

Les eaux sulfureuses qui se troubleraient par l'ébullition à l'abri de l'air, s'annonceraient par cela même, comme tenant des carbonates terreux, et appartiendraient aussi à cette espèce, puisque la présence de ces carbonates coïncide, de rigueur, avec un certain excès d'acide carbonique.

Cet assortiment semblerait même mériter de figurer dans l'espèce dont il s'agit, comme une modification particulière, sous la dénomination de *sulfureuse acidule carbonatée terreuse*. Les eaux d'Aix-la-Chapelle, Aix en Savoie, celles d'Enghien-Montmorency, etc., en offriraient des exemples.

L'émission simultanée d'acide carbonique et d'acide hydro-sulfurique ne témoignera pas toujours d'une manière irréprochable, que l'espèce sulfureuse est une eau hydro-sulfuriquée. L'acide carbonique peut se borner à réagir sur un hydrosulfate et entraîner ensuite son acide. Il arrivera souvent qu'à côté de ces deux gaz, il se présentera de l'azote. On s'en assurera en recueillant les fluides de cette expansion gazeuse, et faisant agir sur eux, soit de la potasse, soit de l'eau de chaux. Le réactif employé saisirait les deux acides, et laisserait un résidu gazeux facile à reconnaître pour de l'azote.

TROISIÈME ESPÈCE COMPOSÉE.

Sulfureuse hydro-sulfatée carbonatée alcaline.

Composition. C'est une eau hydro-sulfatée qui contient de plus un carbonate alcalin.

Signalement. Le liquide verdit le sirop violat; sa distillation ne fournit point d'acide hydro-sulfurique, non plus que d'acide carbonique, ou n'en fournit du moins que de simples vestiges, tant qu'on n'a point recours à l'addition d'un acide. L'eau de chaux louchit, sinon instantanément, du moins après quelques heures, quoiqu'à l'abri de l'air. L'acide arsenieux ne jaunit qu'autant qu'on a ajouté un acide.

État naturel. Toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales sont bien décidément du ressort de cette espèce qui semble revendiquer aussi la plupart des eaux sulfureuses des autres régions pyrénéennes. J'ai lieu de croire que cette manière d'être des eaux sulfureuses sera des plus répandues.

Si cette coïncidence d'un carbonate alcalin et d'un hydro-sulfate se montre aussi générale que je serais tenté de le penser, ce seraient deux conditions à utiliser dans les essais spéculatifs auxquels la formation souterraine des eaux pourrait servir de texte.

L'épreuve expérimentale destinée à constater cet assortiment semble être sans réplique. Si

l'on a soutenu que les eaux sulfureuses des Hautes-Pyrénées contenaient leur alcali à l'état caustique et non sous forme de carbonate, c'est qu'en faisant agir l'eau de chaux sur ces eaux, on s'était borné à vérifier qu'il n'y a point de formation instantanée de carbonate de chaux; le liquide ne se trouble en effet, et le précipité floconneux ne se montre qu'au bout d'un certain temps. La faculté qu'ont toutes ces eaux de ne point donner d'acide carbonique par la simple ébullition à l'abri de l'air, à moins qu'on n'y introduise un acide, est un témoignage décisif.

Cette espèce composée est familière aux terrains primordiaux et cristallisés; je l'ai rencontrée dans tous les cas sortant du granit, du gneis, etc., etc.

QUATRIÈME ESPÈCE COMPOSÉE.

Sulfureuse hydriodatée ou iodurée.

Composition. Outre l'ingrédient sulfureux dont le mode peut être variable, ces eaux contiennent un hydriodate ou du moins un composé dont l'iode fait partie.

Signalement. Éprouver le liquide dans son état naturel pour faire ressortir le caractère sulfureux et ses modifications; rechercher la présence de l'hydriodate dans le liquide convenablement concentré. Alors, formation par les sels d'argent d'un précipité blanc cailleboté insoluble,

du moins en partie, dans l'ammoniaque. Le liquide ainsi concentré, étant mêlé avec un peu de solution d'amidon, prend une teinte bleue, si l'on ajoute sans agiter, du chlore, de l'acide chloro-nitrique, ou de l'acide sulfurique. Cette nuance bleue se manifeste encore du côté positif, sous l'influence du courant voltaïque.

État naturel. C'est dans l'eau sulfureuse de Castel-Novo d'Asti en Piémont, que M. le docteur Cantu signala le premier la présence de l'iode. Il fut même conduit à penser que l'iode pourrait bien être un principe commun de toutes les eaux sulfureuses [1]. Je me permettrai à cet égard de ne point partager ce sentiment. J'ai recherché très-attentivement l'iode dans les divers résidus de nos eaux des Pyrénées, sans en avoir jamais entrevu la moindre trace : je m'y attendais. Ces eaux proviennent de terrains d'un ordre trop différent de celui qui livre passage à l'eau sulfureuse de Castel-Novo d'Asti.

Pendant que les eaux des Pyrénées-Orientales sortent du granit ou autres terrains analogues, très-peu propres à céder des ingrédiens salins aux courans qui les traversent, la sulfureuse de Castel-Novo parcourt des terrains à sédimens, riches en matières salines et en dépôts sous-marins, et l'on sait que l'iode, aperçu dans les eaux

[1] *Essai chim. et méd. sur l'exist. de l'Iode dans les eaux minérales sulfureuses*, p. 6.

de la mer, a été retrouvé dans l'eau de la plupart des salines. Est-il étonnant qu'une eau sulfureuse qui vient à couler à travers ces sédimens leur enlève d'abondantes matières salines, et avec elles un hydriodate ? Je ne saurais voir là aucune connexion avec le principe sulfureux. La présence de l'iode ne se rattache qu'à la circonstance qui a amené une eau sulfureuse à travers les terrains supérieurs sédimentaires. Tout nous dit que l'eau sulfureuse d'Asti se bornait, dans le sein de la terre, à entraîner son ingrédient sulfureux bien avant de devenir saline hydriodatée. Elle n'a pris ce dernier caractère qu'en approchant de la surface, et dès qu'elle a rencontré le terrain en question.

Les deux espèces d'eaux qui concourent à produire l'espèce composée dont je m'occupe, auraient, dans ce sens, une origine très-différente. La sulfureuse serait primitive; la saline hydriodatée, secondaire. Ce qui le prouve, c'est que non loin de Castel-Novo existent, d'un côté, des eaux tenant de l'iode, quoique non sulfureuses, mais provenant de terrains salés; de l'autre, des eaux sulfureuses dépourvues d'iode, mais sortant de terrains anciens.

Si ces conjectures sont fondées, elles font présumer encore que l'eau sulfureuse hydriodatée de Castel-Novo d'Asti doit recéler aussi du brôme, que de si puissantes analogies, et déjà quelques épreuves positives, font envisager comme commun

aux terrains salés. Un ingrédient aussi important mériterait bien d'y être recherché. Tout me dit que ce ne serait pas infructueusement.

CINQUIÈME ESPÈCE COMPOSÉE.

Sulfureuse saline.

Composition. Outre l'ingrédient sulfureux, cette espèce renferme des matières salines, autres qu'un sous-carbonate alcalin ou un hydriodate, et capables, soit par leurs proportions, soit par leur degré d'activité, d'imprimer un caractère particulier à l'efficacité médicinale de ces eaux. Les ingrédiens de l'espèce saline peuvent être des hydrochlorates, des sulfates, etc.

Signalement. Après l'addition de l'acide acétique, dans le but de décomposer les hydro-sulfates et les carbonates, et l'ébullition destinée à éloigner les matières volatiles, ces eaux traitées par le nitrate de baryte et par le nitrate d'argent, fournissent des précipités abondans, sinon dans les deux cas, du moins dans l'un des deux.

État naturel. Si les eaux sulfureuses qui proviennent de terrains primordiaux, se font généralement remarquer par l'extrême petitesse des proportions des matériaux salins qu'elles entraînent, et qui ne vont guère au-delà du $\frac{1}{3000}$, il n'en est pas, à beaucoup près, de même des sulfureuses qui parcourent des terrains bien plus

récens. Celles-ci sont communément beaucoup plus riches en ingrédiens salins et peuvent contenir, ou des hydro-chlorates, ou des sulfates en quantités suffisantes pour leur devoir une bonne partie de leurs effets.

Une eau sulfureuse qui, par un long refroidissement au contact de l'air a totalement perdu son caractère sulfureux, peut n'être pas pour cela sans action médicinale, ne fût-ce qu'en vertu de l'hyposulfite qui s'est formé des débris de l'hydrosulfate ; elle se convertirait ainsi en une eau saline, alors même qu'elle cesserait d'être sulfureuse, et se montrerait sulfureuse saline, pour peu que ces deux ordres de matériaux coïncidassent.

On ne saurait prendre pour guide dans la formation de cette espèce composée, la présence de toute matière saline qui serait indiquée par l'analyse. Dans ce sens, il n'y aurait point de sulfureuse qui ne rentrât dans ce groupe. Si les matières salines associées à l'ingrédient sulfureux n'y sont que dans de faibles proportions, ou ne sont réputées exercer qu'une influence peu appréciable, on peut se dispenser d'en tenir compte pour constituer une espèce composée. Elles ne me paraissent mériter d'y intervenir qu'autant que leurs proportions ou leur degré d'efficacité leur assignent une influence positive.

C'est à évaluer cette influence comparative qu'il faudra s'appliquer, pour la circonscription de cette

espèce composée. Si l'on classait les sulfates des eaux dans l'ordre de leur énergie médicinale croissante, on aurait probablement la série suivante: sulfate de chaux, sulfate de soude, sulfate de magnésie, sulfate d'alumine, sulfate de fer, sulfate de manganèse; bien certainement les hydro-chlorates de chaux et de magnésie agissent avec plus d'énergie sur l'économie vivante que l'hydro-chlorate de soude.

Peut-être ne suffirait-il pas de découvrir par les réactifs barytiques ou les sels d'argent, la présence des sulfates ou des hydro-chlorates; il resterait encore à déterminer quelle est l'espèce de sulfate ou d'hydro-chlorate. Il est certain qu'une eau qui ne donnerait par le nitrate d'argent, qu'un précipité peu abondant, pourrait ne pas compter comme saline si l'hydro – chlorate était à base de soude, et mériterait au contraire d'être signalée comme telle si l'hydro-chlorate était à base de chaux ou de magnésie. Ce n'est que dans la vue de ne pas trop compliquer le signalement de cette espèce, que j'en ai borné les caractères à la précipitation abondante par les réactifs barytiques et les sels d'argent.

Est-ce dans cette espèce composée que rentrent les *Eaux bonnes* et celles de *Cambo* (Basses-Pyrénées); les eaux de *Greoulx* et de *Digne* (Basses-Alpes); celles de *Bagnols* (Lozère), etc., etc.? Ce qu'on a dit de leur nature respective, comme recélant à côté du principe sulfureux, du sulfate de magné-

sie, de l'hydro-chlorate de magnésie ou de chaux, semblerait leur en donner le droit, si d'ailleurs ces résultats se montraient dans tous les cas à l'abri de tout soupçon d'inexactitude.

Bien certainement c'est parmi les sulfureuses salines que viennent figurer les eaux d'*Uriage* (Isère), qui contiennent par litre, jusqu'à trois gros d'hydro-chlorate de soude ou de sulfate de magnésie [1]; celles d'Enghien, dont les matériaux salins dépassent $\frac{1}{1000}$ du liquide; celles enfin d'Harrowgate (Angleterre), tellement chargées d'hydro-chlorate de soude, d'hydro-chlorate de chaux ou de magnésie, que ces sortes d'ingrédiens s'y élèvent à près de deux cents grains par litre [2].

Il est digne de remarque que ces trois sulfureuses, dont le caractère salin est incontestable, sont des sulfureuses froides; c'est un fait à utiliser pour la théorie de la formation de ces eaux, et qui se coordonne très-bien, ce me semble, avec certaines vues que j'ai eu occasion de développer [3].

[1] Alibert, *Précis*, p. 495.

[2] Saunders, *Treatise on the chymical history and medical powers of some of the most celebrated mineral waters*, p. 410.

[3] Quelques travaux analytiques, exécutés sur des eaux sulfureuses, y ont signalé l'existence du fer. Cette coïncidence me paraît trop vaguement établie et trop peu probable pour devoir intervenir dans la formation d'une sulfureuse composée. Si elle se fondait sur des faits moins suspects, nul doute que cet assortiment ne dût constituer, comme espèce composée, une *sulfureuse ferrugineuse*.

HUITIÈME MÉMOIRE.

DE LA FABRICATION ARTIFICIELLE

DE NOS EAUX

OU DE L'ART

D'IMITER LES EAUX SULFUREUSES

DES PYRÉNÉES.

HUITIÈME MÉMOIRE.

DE LA FABRICATION ARTIFICIELLE

DE NOS EAUX

OU DE L'ART

D'IMITER LES EAUX SULFUREUSES

DES PYRÉNÉES.

SECTION I.

Considérations générales sur la fabrication des eaux minérales factices.

L'art d'imiter les eaux minérales de la nature a été, pour ainsi dire, contemporain de l'art de les connaître. A peine les premières tentatives heureuses de l'analyse étaient parvenues à saisir quelques traits de la composition des eaux, qu'on vit éclore la prétention de copier synthétiquement ces produits et de lutter avec la nature elle-même. Hoffmann et Venel étaient loin encore de connaître

l'acide carbonique, que déjà ils composaient des eaux acidules [1].

Cet art nouveau, que Bacon appelait de ses vœux, et dont son génie pressentit de si loin l'existence, vit croître ses ressources et sa propre confiance en ses résultats à mesure que les connaissances sur les eaux se perfectionnèrent.

S'il se borna pendant long-temps à renfermer ses manipulations dans l'enceinte de officines, la fin du XVIII^e^ siècle lui vit prendre un essort imposant, et former, dans les cités les plus populeuses, de vastes établissemens uniquement consacrés à ce genre de fabrication.

On afficha la prétention de réunir ainsi, sur un même point, ces grandes ressources de la thérapeutique que la Providence avait disséminées dans des contrées si différentes; on décora du nom des sources les plus célèbres, ces produits factices préparés dans le dessein d'en imiter les eaux, et l'œuvre de l'art fut célébrée comme une copie fidèle de l'œuvre de la nature.

Dans ce panégyrique des eaux factices, on ne se contenta point de les présenter comme calquées

[1] *Hoffmanni Op.*, t. V, p. 214.—Sprengel assure même que Guainer, professeur distingué de l'école de Pavie, au XV^e^ siècle, *enseigna clairement la manière de préparer les eaux minérales artificielles.* (*Hist. de la méd.*, t. II, p. 478.) Certes, il est difficile de concevoir comment on pouvait tenter d'imiter des eaux dont la composition était encore complètement ignorée.

sur les productions de la nature, comme rivalisant de tout point avec elles, et devant réaliser tous leurs effets ; on alla de plus jusqu'à leur attribuer une supériorité réelle, et l'on fit valoir des motifs pour leur obtenir, en quelque sorte, la préférence.

Les eaux naturelles, disait-on, sont fort éloignées d'être toujours identiques avec elles-mêmes ; elles ne sont pas inaccessibles à l'ascendant des saisons ; de longues pluies peuvent étendre les proportions du véhicule ; une sécheresse persévérante doit fortifier le rapport des ingrédiens salins ; ces variations dans leur constitution respective ne peuvent que nuire aux applications thérapeutiques en les rendant plus incertaines.

De tels désavantages, ajoutait-on, sont loin d'être à craindre avec les eaux minérales artificielles : leur uniformité de composition est assurée ; leur richesse en ingrédiens actifs est généralement plus grande ; leur efficacité doit s'en ressentir, et la facilité que l'on trouve à les modifier suivant les cas, permet de les mieux approprier aux nombreuses indications qui peuvent en réclamer l'usage [1].

La cause des eaux factices fut souvent défendue dans ce sens par des savans de l'autorité la plus imposante. Mais cette apologie est-elle bien légitime ? Est-il bien vrai que cette imitation des eaux reproduit tous les traits du modèle ? N'est-ce point par une véritable déception que, le plus fréquem-

[1] Duchanoy, *Essais sur l'art d'imiter les eaux min.*, p. 7.

ment, ces productions de l'industrie de l'homme ont été proclamées semblables à celles de la nature?

Sans doute les eaux factices offrent à l'art de traiter les maladies d'importantes ressources. Par elles le médecin peut satisfaire à bon nombre d'indications pour lesquelles l'observation a également consacré les eaux naturelles. Sous tous les rapports, cette branche d'industrie mérite de figurer sur la ligne des grands services que la chimie a rendus à l'art de guérir. Il n'y a là, ce me semble, rien que l'on puisse contester. Mais ce qu'on est fort en droit de révoquer en doute, c'est que les eaux factices représentent exactement les eaux naturelles dont elles portent le nom; c'est qu'on ne puisse attendre de celles-ci des effets médicinaux sensiblement différens; c'est, enfin, qu'il soit même possible de jamais atteindre la certitude que les manœuvres de cette synthèse, quelque habile quelle puisse être, ont réalisé toutes les conditions influentes que réunissent les productions naturelles correspondantes.

Trois causes principales d'imperfections me semblent inséparables de la synthèse des eaux minérales, et sont, si je ne m'abuse, destinées à réduire ses travaux à de simples approximations dans lesquelles on pourra bien aspirer à rapprocher de plus en plus la copie du modèle, sans être jamais en droit d'envisager la ressemblance comme parfaite, même dans les choses influentes.

1°. Une imitation rigoureuse suppose une ana-

lyse parfaite. Or, qui pourra jamais assurer que tous les ingrédiens d'une eau minérale sont exactement connus? Le passé devrait bien, à cet égard, nous rendre plus circonspects à l'avenir.

Ce genre de difficultés se reproduit jusque dans les eaux que la nature de leurs ingrédiens semblerait rendre plus faciles à imiter, telles, par exemple, que les eaux salines. Nulle, d'ailleurs, n'en est exempte.

D'habiles chimistes analysent l'eau de la mer; ils y signalent de l'acide carbonique, de l'hydro-chlorate de soude, de l'hydro-chlorate, du sulfate et du carbonate de magnésie, du carbonate et du sulfate de chaux, dans des proportions déterminées[1]; l'habileté qui a présidé à leurs recherches, la concordance de leurs résultats, tout semble dire que telle est en effet la composition de cette eau saline: sur de telles garanties, on procède à la fabrication de l'eau de mer artificielle.... Est-ce bien en effet de l'eau de mer qu'on a obtenu? Nullement. Il y manquait un hydriodate dont quelques travaux postérieurs y ont démontré la présence; et, certes, ce nouvel ingrédient n'est pas de ceux dont il soit permis, malgré la petitesse de leurs proportions, de négliger l'influence dans le traitement de certaines maladies, notamment dans les maladies scrophuleuses, contre lesquelles on tire de l'eau de mer un parti si avantageux.

[1] Bouillon-Lagrange et Vogel, *Ann. de chim.*, t. LXXXVII, pag. 190.

Que le fabricant d'eaux minérales ajoute donc aux matériaux précédemment connus la quantité requise de cette nouvelle substance ; après cette addition, du moins, sera-ce bien de l'eau de mer qu'il aura préparée?... Pas davantage. De nouvelles investigations y ont depuis lors aperçu un hydrobromate, et tout fait pressentir que ce nouveau principe n'y est pas sans importance.....

Quand est-ce donc qu'on sera autorisé à dire que les résultats de l'analyse d'une eau minérale sont le dernier mot de la science? Que le passé réponde pour l'avenir!

2°. Les méthodes analytiques que l'on met en œuvre amènent souvent, dans la nature des ingrédiens d'une eau minérale, des changemens qui les altèrent complètement. On est ainsi conduit à envisager ce liquide comme contenant des matières qui sont fort éloignées de s'y trouver dans l'état naturel. Il n'est pas moins évident que les incertitudes qui naissent de cette origine doivent introduire une grande indécision dans la synthèse de ces eaux.

Ainsi, à s'en rapporter aux meilleures analyses de l'eau de mer, c'est du sulfate de chaux qu'elle contient, sans sulfate de soude ni hydro-chlorate de chaux. Ce résultat est peu équivoque, si l'on se contente d'en juger d'après la nature du résidu de l'évaporation de ces eaux. Mais est-il bien certain que ce sulfate de chaux existait primitivement dans le liquide; qu'il ne s'est point formé, dans

le cours même de sa concentration, des débris d'un hydro-chlorate de chaux et du sulfate de soude, suivant la féconde observation de Murray?

Une pareille incertitude est cependant de la plus sérieuse conséquence pour la synthèse de l'eau de mer, et pour la juste détermination des matériaux salins de toute espèce d'eau minérale. Si vous vous en tenez aux indications directes de l'analyse, il vous faudra introduire, dans l'eau de mer factice, du sulfate de chaux et de plus grandes proportions d'hydro-chlorate de soude; au lieu que, si vous écoutez les suggestions de la théorie, à la place de ces deux sels auxquels on ne saurait attribuer qu'une faible action sur l'économie, ce sera de l'hydro-chlorate de chaux et du sulfate de soude que vous emploierez dans la production de l'eau artificielle. Il faut avouer que ces deux matières sont bien autrement importantes.

C'est précisément ce dernier parti que Swediaur avait adopté pour la préparation de l'eau de mer factice. L'efficacité du médicament liquide qui en résulte en est sans contredit sensiblement augmentée. Mais serait-ce sans hésitation qu'on prononcerait qu'il en est de même dans l'eau de mer? Et comment se promettre une imitation fidèle au milieu de ces incertitudes!

3°. Il est dans les eaux minérales naturelles certains matériaux que les procédés de l'art ne sauraient imiter. Dans les cas de ce genre, toute

tentative de synthèse est nécessairement vague et imparfaite.

Comment contrefaire, par exemple, ces matières organiques ou pseudo-organiques qui ont été signalées dans les eaux de Vichy, de Baréges, etc.; et cette glairine que j'ai montrée moi-même comme appartenant à nos eaux sulfureuses d'une manière si persévérante et si générale que j'ai été conduit à la faire envisager non comme un ingrédient accidentel de ces eaux, mais bien comme un de leurs principes essentiels ?

Si, dans ces circonstances, on a cru pouvoir suppléer cette production si remarquable de certaines eaux minérales par l'addition de quelques matières plus ou moins analogues, on n'en est pas moins réduit à reconnaître que ces sortes de substitutions sont généralement hasardées et vicieuses.

C'est surtout de la prétention d'imiter ces produits comme organiques qu'entraînent certaines eaux minérales qu'il était question, lorsque, à propos des eaux de Vichy, M. Vauquelin disait avec tant de raison et une si piquante énergie : *On est tenté de rire de pitié lorsqu'on entend dire que, dans ce genre, l'art est l'émule de la nature* [1].

Il me semble que la philosophie ne serait qu'un vain mot dans les sciences, si elle ne nous réduisait pas à convenir que, dans la préparation des eaux minérales factices, ce n'est tout au plus que

[1] *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXVIII, p. 105.

par des méthodes approximatives que nous parvenons à simuler les productions naturelles, sans qu'il puisse jamais en résulter la certitude que la copie réunit tous les traits de l'original. C'est du moins l'idée que les meilleurs esprits s'accordent à prendre des ressources de cette industrieuse synthèse. Ce qu'en dit l'élégant auteur du *Précis sur les eaux minérales*, m'a paru aussi plein de justesse que de force [1].

SECTION II.

Coup-d'œil sur les principales tentatives qui ont eu pour but d'imiter les eaux sulfureuses des Pyrénées.

Les impuissances et les illusions de l'art d'imiter les eaux minérales n'ont jamais été plus saillantes que lorsqu'il a été question de reproduire artificiellement les eaux sulfureuses, notamment celles des Pyrénées.

La célébrité des eaux de Baréges en a fait comme un point de mire de prédilection dans les travaux relatifs à cette synthèse.

Ce sont elles, en effet, qu'on voit presque toujours reproduire pour les besoins de la thérapeutique, dans les établissemens consacrés à la préparation

[1] Alibert, *Précis hist. sur les eaux minér.*, p. 604.

des eaux factices. Pour juger jusqu'à quel point cette préparation était peu légitime, il doit suffire de comparer ce qu'on sait aujourd'hui de la nature de ces eaux, et ce qu'on a fait depuis longtemps pour en fabriquer de pareilles.

Ce que M. Longchamp a déjà annoncé de la composition chimique des eaux de Baréges [1], ce que j'en ai vu moi-même, ce que j'ai eu surtout occasion d'observer sur les eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales dont les analogies avec celles du reste de la chaîne sont si entraînantes, tout indique que les eaux de Baréges d'une si haute renommée contiennent comme ingrédiens sulfureux un hydro-sulfate neutre de soude auquel se rattachent d'ailleurs, avec la constance la plus remarquable, du carbonate de soude, de faibles proportions d'hydro-chlorate et de sulfate de même base, de la silice en quantité notable, et une substance organique ou plutôt pseudo-organique que M. Longchamp avait désignée du nom de barégine, et dont j'ai moi-même tracé l'histoire dans mon deuxième Mémoire sous le nom de *glairine*.

Considérée dans son principe sulfureux, l'eau de Baréges factice a été diversement fabriquée.

On a généralement conseillé de l'obtenir en introduisant dans l'eau une certaine quantité d'une solution aqueuse saturée d'acide hydro-sulfurique, de manière que l'eau contienne depuis un hui-

[1] *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXII, p. 156.

tième jusqu'au tiers de son volume de cet acide libre.

Cette méthode avait déjà été proposée par Bergman pour la préparation des eaux thermales hépatiques [1]. C'est encore celle que l'on trouve pratiquée pour la fabrication de l'eau de Baréges dans le bel établissement de MM. Triayre et Jurine à Paris [2], celle qui est consignée dans le Codex [3] et dans presque tous les ouvrages classiques où l'on traite de l'art d'imiter les eaux naturelles [4], celle enfin qui semblait pouvoir le mieux s'étayer de l'autorité du temps et des suffrages les plus imposans.

S'il est question de contrefaire les eaux de quelques autres sources sulfureuses, la méthode reste la même : on se contente de faire varier les proportions d'acide hydro-sulfurique, ou d'introduire des modifications convenables dans la nature et les rapports des autres matériaux.

Certains chimistes ont cependant proposé de procéder à l'imitation des eaux de Baréges, en faisant prendre à l'eau des proportions déterminées d'un sulfure alcalin. Le conseil en a été spécialement donné par MM. Parmentier, Planche et Boullay, Jadelot, etc. C'est surtout pour appro-

[1] *Opusc. chim.*, t. I, p. 258.

[2] Bouillon Lagrange, *Essai sur les eaux minér.*, p. 443.

[3] *Codex medic.*, p. 275.

[4] Patissier, *Manuel des eaux min.*, p. 121.

prier cette eau de Baréges artificielle à être administrée sous forme de bain, que l'on a adopté une solution d'hydro-sulfate sulfuré de soude d'une concentration donnée, dont on projette huit à dix onces dans l'eau du bain.

Ce qu'on voit de plus clair dans ce double système d'imitation des eaux sulfureuses de Baréges, c'est que des trois formes dont l'ingrédient sulfureux pouvait être susceptible, on n'a négligé que la bonne.

Pendant que la nature n'a fait de l'eau de Baréges qu'une eau hydro-sulfatée, l'industrie de l'homme s'est contentée d'en faire tantôt une eau hydro-sulfuriquée, tantôt une eau hydro-sulfatée sulfurée. Jusqu'à quel point une semblable divergence est-elle tolérable? C'est ce qu'une observation scrupuleuse des effets respectifs de ces eaux sur l'homme malade pourrait seule décider, et je doute qu'elle se soit prononcée encore d'une manière convenable.

Dans le cas le plus favorable à cette substitution, il n'en serait pas moins démontré que la manière d'être de l'ingrédient sulfureux dans les eaux factices est très-différente de celle sous laquelle nous l'offrent les eaux naturelles; et s'il était vrai, malgré cela, que l'œuvre de l'art eût produit des effets semblables à ceux de l'œuvre de la nature, il faut bien convenir qu'on n'en serait redevable qu'au simple hasard.

L'analyse avait signalé dans les eaux de Baréges

une matière qui s'annonçait comme étant fort analogue aux substances animales. Sa présence avait été réputée la cause de l'impression très-remarquable d'onctuosité que ces eaux produisent sur la peau, quoique j'aie de puissantes raisons de penser que c'est au carbonate de soude qu'il convient d'en faire plus particulièrement honneur. Le plus souvent on n'a tenu aucun compte de cette matière dans la synthèse de ces eaux. Il paraît que la difficulté inhérente à l'imitation efficace de cette singulière substance a été sentie, et que dans l'impuissance de la surmonter, l'éluder a paru préférable. Je ne saurais admettre du moins qu'on n'ait pris le parti de s'en passer qu'en envisageant cet ingrédient comme étant sans influence; la supposition eût été trop gratuite. Quelques chimistes ont conçu à cet égard des scrupules. Ils ont cru remplacer cette matière en introduisant dans l'eau sulfureuse une dissolution de gélatine animale. C'est dans ce sens que paraît avoir été composée la *solution salino-gélatineuse*, dont MM. Planche et Boullay ont conseillé de faire usage pour préparer les bains artificiels d'eau de Baréges.

Maintenant que l'on connaît un peu mieux la glairine de ces eaux, on appréciera mieux aussi combien cette substitution était vague et insuffisante. Je ne pense pas que l'idée de remplacer la glairine des eaux minérales par la gélatine empruntée aux animaux puisse invoquer en sa fa-

veur le parallèle de leurs propriétés respectives.

Je sais bien qu'en tout état de cause l'existence de ce produit dans les eaux sulfureuses de la nature sera une pierre d'achoppement pour la synthèse de ces eaux. Il est bien difficile, en effet, que l'art entreprenne, sans se sentir découragé, de rivaliser avec la nature dans la préparation de ces eaux sulfureuses à glairine. A la constance avec laquelle ce composé pseudo-organique se présente, on est forcé de l'envisager comme un produit essentiel de ce genre d'élaboration souterraine, et à l'aspect de sa constitution intime, on est réduit à sentir l'impuissance de nos moyens pour le reproduire.

Les deux habiles pharmaciens que je citais tout à l'heure, ne se contentent pas d'admettre dans leur solution salino-gélatineuse, une once de gélatine animale par livre de liquide; ils prescrivent encore d'y joindre vingt grains de pétrole rectifié. Ils semblent suivre, sur ce point, les traces du professeur Leroy, de l'école de Montpellier, qui en avait déjà fait la proposition en 1778. J'avoue que je n'ai rien aperçu dans les eaux des Pyrénées-Orientales, non plus que dans l'eau de Baréges, qui pût réclamer ou même autoriser une semblable addition. Ces eaux ne sont certainement pas des eaux bitumineuses. Les terrains d'où elles proviennent sont fort éloignés de se prêter à une extraction de bitume. Il est bien vrai que certains auteurs, Bordeu, entre autres, ont cru retrouver dans l'analyse des eaux sulfureuses des

Pyrénées *des produits bitumineux*. J'ai tout lieu de croire que ce n'a été que lorsque traitant par distillation le résidu de l'évaporation, ils ont vu se dégager des produits volatils empyreumatiques, ayant la plupart des caractères d'un bitume. Mais il est évident que ce prétendu bitume n'est, dans les cas de ce genre, qu'un débris empyreumatique de la glairine elle-même. Ce que j'ai eu tant d'occasions d'observer des effets de la chaleur sur la glairine qui fait partie du résidu de l'évaporation de nos eaux, ne me laisse à cet égard aucun doute.

Si, dans l'imitation des eaux de Baréges, on a mis en œuvre des matériaux qui leur sont étrangers, en revanche on s'est dispensé de tenir compte de la silice qu'elles contiennent même en abondance.

Le parti de se passer de la silice est du reste généralement adopté toutes les fois qu'il s'agit de reproduire des eaux qui en contiennent. Je sais qu'il a pour lui des suffrages très-imposans. On a supposé que c'était une matière inerte, incapable de produire aucun effet utile, impuissante pour modifier les vertus des autres ingrédiens. On a été presque jusqu'à reprocher à la nature d'avoir comme gâté son ouvrage, en y faisant intervenir de la silice. Mais est-il bien juste de ne voir qu'une substance inerte dans la silice, lorsqu'elle est tenue en dissolution dans les eaux?

Tout ce qu'on est autorisé à en dire, c'est que, jusqu'à présent du moins, on n'a pu saisir aucun

genre d'effet médicinal qui méritât d'être réputé l'ouvrage de la silice. Cette absence de données positives n'indiquerait-elle pas plutôt un vice de l'observation que la nullité de vertus de la part de cette substance? Tout annonce du moins comme probable qu'une matière ainsi dissoute n'est pas sans influence, soit qu'elle agisse par elle-même, soit qu'elle modifie l'action des alcalis et autres matériaux. Aussi M. Fodéré, qui a retrouvé la silice dans presque toutes les eaux des Alpes et des Vosges, la regarde-t-il comme devant entrer pour beaucoup parmi les causes des propriétés médicinales de ces eaux [1].

Voilà donc, en dernier résultat, à quoi semble se réduire l'art d'imiter l'eau de Baréges, et généralement les eaux sulfureuses des Pyrénées.

1°. L'eau factice renferme l'ingrédient sulfureux sous des formes qui ne sont point celle adoptée par la nature;

2°. Des matériaux importans ont été négligés ou suppléés à l'aide de substitutions très-vagues;

3°. On y a souvent introduit des principes actifs que la nature ne connaît point;

4°. Enfin, on s'est cru en droit de se passer de certaines matières, quoique leur quantité et la constance de leur intervention dussent leur faire attribuer une importance réelle.

Certes, si c'est là copier une eau minérale, il

[1] Voyage aux Alpes marit., p. 155.

faut bien avouer que la parfaite ressemblance n'est pas une condition de rigueur. Si les eaux ainsi fabriquées diffèrent dans leurs effets de celles de la nature, il ne devra pas être difficile du moins de signaler les causes de cette divergence.

SECTION III.

Des moyens d'imiter de plus près l'œuvre de la nature, dans la synthèse des eaux sulfureuses des Pyrénées.

Il ne doit plus rester le moindre doute que ce n'est point en recourant à l'acide hydro-sulfurique libre non plus qu'à un sulfure alcalin, qu'on peut tenter désormais d'imiter les eaux sulfureuses des Pyrénées. C'est un hydro-sulfate de soude qu'il faut mettre en œuvre, si l'on tient à reproduire leur ingrédient sulfureux sous la forme qui lui est propre, et j'ai tâché de mettre en évidence que c'est l'hydro-sulfate neutre [1] qu'il convient d'employer pour que le principe sulfureux des eaux factices se comporte à l'instar de celui des eaux naturelles.

Il est certain qu'en introduisant dans une quan-

[1] On ne doit point perdre de vue qu'il s'agit du *sous-hydro-sulfate* de la plupart des chimistes. *Voyez* mon Mémoire sur le principe sulfureux, § VIII.

tité donnée d'eau commune des proportions convenables de cet hydro-sulfate, dans les limites indiquées par l'analyse de nos eaux, on reproduit les attributs des eaux naturelles, en ce qui concerne les matériaux sulfureux, avec une fidélité remarquable.

Mon dessein n'est pas, on le pense bien, de signaler les moyens d'imiter telle eau sulfureuse en particulier; il doit me suffire de faire ressortir quelques considérations importantes destinées à servir de guide pour toute tentative d'imitation des eaux sulfureuses des Pyrénées.

Je n'aurais guère, par exemple, le droit de tracer une formule pour la reproduction spéciale de l'eau de Baréges, attendu que je n'en ai point moi-même complété l'analyse et qu'il eût fallu agir sur les lieux pour obtenir de justes évaluations.

Ce que j'ai vu cependant des eaux de cette source, de celles de Cauterets, de Saint-Sauveur et de Bagnères-de-Luchon, me permet pleinement d'établir qu'en ce qui concerne les points les plus essentiels, ces eaux ne diffèrent nullement de celles des Pyrénées-Orientales que j'ai particulièrement étudiées. Dès-lors, ce que l'expérience me donne le droit d'assigner comme attribut commun à celles-ci, doit convenir également aux autres. Les vues générales étant ainsi tracées, les applications de détail découlent d'elles-mêmes.

On conçoit d'avance que dans le but que je me

propose, je ne saurais m'arrêter qu'aux seules conditions de cette synthèse que peut entourer quelque indécision. Qu'aurais-je à dire en effet de l'intervention du carbonate de soude ou de potasse, de celle de l'hydro-chlorate ou du sulfate de soude? C'est dans ce sens que je compte me borner à traiter de l'hydro-sulfate, de la silice et de la glairine dans leurs rapports avec la synthèse de ces eaux.

I. — Deux conditions doivent présider surtout à la préparation de l'hydro-sulfate de soude que réclame la synthèse de nos eaux; l'une, que ce sel soit formé d'un atome de base et d'un atome d'acide, tel que devrait le fournir, par exemple, la transformation d'un sulfate neutre en hydro-sulfate; l'autre, qu'il ne soit nullement décomposable par les acides avec précipitation de soufre. Ce n'est en effet qu'autant que ces deux conditions sont remplies, que ce sel se comporte comme le fait l'ingrédient sulfureux des eaux des Pyrénées.

Cet hydro-sulfate neutre peut s'obtenir facilement en faisant passer un courant d'acide hydro-sulfurique à travers une dissolution de soude caustique, et éliminant ensuite la portion d'acide qui peut se trouver en excès à la constitution de l'espèce d'hydro-sulfate dont il s'agit au moyen de l'ébullition exécutée à l'abri de l'air.

Si le sel avait été ainsi obtenu sous forme liquide, il suffirait de l'amener à une densité uniforme pour l'approprier à cette synthèse; mais l'état li-

quide de ce sel l'expose, comme on sait, à changer promptement de nature; sa conservation devient difficile, tant il est disposé à se transformer par le contact de l'air en hydro-sulfate sulfuré qui se colore en jaune. Cette forme de l'hydro-sulfate m'a donc paru peu propice lorsque étant destiné à imiter nos eaux sulfureuses, on tiendra à le mettre en œuvre avec l'intégrité de ses caractères.

Il sera plus avantageux sans contredit de l'obtenir pour cet objet solide et cristallisé. Les proportions de ses élémens s'y trouveront arrêtées d'une manière plus fixe, la conservation en sera plus facile et les quantités à ajouter à l'eau en seront déterminables avec plus de précision.

Pour le préparer dans ce sens, il suffit de faire prendre une partie de soude caustique à deux parties d'eau, et d'y faire passer un courant d'acide hydro-sulfurique jusqu'à saturation complète. A ce point de concentration, dès que l'hydro-sulfate neutre est formé, il se sépare du liquide et cristallise pour la plus grande partie sous les formes que lui assignent les chimistes. On peut même obtenir sans peine la masse entière à l'état d'hydro-sulfate concret, en exposant à la chaleur le vase où la combinaison s'est opérée, et éloignant ainsi la petite portion de véhicule qui est excédante à l'eau de cristallisation dont le sel se saisit. Mais il faut que ces diverses manipulations s'exécutent à l'abri de l'air, si l'on veut que la constitution légitime du

sel soit maintenue. C'est dans cet état que l'hydro-sulfate me semble devoir être adapté à la préparation de nos eaux sulfureuses factices.

J'avais essayé d'abord d'obtenir ce sel en faisant passer l'acide hydro-sulfurique à travers le carbonate de soude que je savais être décomposé par lui. Ce genre d'essais dont je m'étais déjà occupé antérieurement à la publication des recherches de M. Chevreul et de celles de M. Henry fils, sur la décomposition des carbonates par l'acide hydro-sulfurique, m'avait conduit aux mêmes résultats qui, depuis, ont été si solidement établis par ces deux chimistes.

M. Chevreul avait fait connaître le premier [1] et M. Henry a pleinement confirmé [2], que lorsque l'acide hydro-sulfurique agit sur le carbonate de soude ou de potasse, il y a bien production d'hydro-sulfate, mais de plus formation simultanée du bi-carbonate de ces bases; de telle sorte que l'acide carbonique éliminé s'unit à une partie du carbonate encore intacte, et ce n'est que quand il ne reste plus, à côté de l'hydro-sulfate, que le bi-carbonate, que celui-ci est décomposé à son tour, avec dégagement d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'enfin tout le bi-carbonate a disparu, ce qui ne s'effectue qu'avec une extrême lenteur.

J'avais été amené à constater cette formation de

[1] *Dict. des Scienc. nat.*, t. XIV, p. 129.

[2] *Journ. de chim. méd.*, t. I, p. 320.

bi-carbonate par la manière dont le produit se comportait avec les sels de plomb.

L'hydro-sulfate que j'avais tenté de préparer en décomposant un carbonate, avait été chauffé quelque temps dans le but d'en éloigner l'excès d'acide hydro-sulfurique. Traité alors par le nitrate de plomb, il ne se borna point à être largement précipité en noir, il donna lieu de plus à une vive effervescence. Quelle était la matière gazeuse dégagée? Il fut facile de constater que c'était uniquement de l'acide carbonique. S'il n'avait existé dans la liqueur que de l'hydro-sulfate et du carbonate de soude, il y aurait eu précipitation de sulfure et de carbonate de plomb sans émission gazeuse. Celle-ci était manifestement l'indice de la présence d'un bi-carbonate; l'oxide de plomb, refusant de former avec l'acide carbonique autre chose qu'un carbonate neutre insoluble, laisse sans emploi pour la nouvelle combinaison la moitié de l'acide du bi-carbonate.

Je n'ai garde d'insister sur cette transformation du carbonate d'alcali en bi-carbonate; je n'aurais rien de bien important à ajouter à ce qui est maintenant connu. Si j'ai même rapporté comment j'étais arrivé à ces résultats, c'est que le phénomène qui m'avait servi de premier indice est assez différent de ceux qui avaient conduit aux mêmes conséquences pour mériter peut-être d'être mentionné.

Le fait de la production d'un bi-carbonate de

soude, toutes les fois que l'acide hydro-sulfurique agit sur le carbonate de même base, n'intéresse pas seulement la théorie de la formation des eaux sulfureuses naturelles, mais aussi la pratique de la synthèse de ces eaux.

M. Chevreul en avait déduit que, dans les eaux où l'on trouve à la fois de la soude et des acides carbonique et hydro-sulfurique, la soude ne peut exister qu'à l'état de bi-carbonate [1]. Je crois avoir démontré cependant que nos eaux sulfureuses des Pyrénées ne recèlent qu'un simple carbonate à côté d'un hydro-sulfate. Il faudra en conclure, ce me semble, que ces deux sels sont dans ces eaux de formation également primitive; que l'hydro-sulfate n'a pas dû se former aux dépens du carbonate, ce qui eût probablement métamorphosé une partie de celui-ci en bi-carbonate; enfin, que le carbonate lui-même n'a point été produit au détriment de l'hydro-sulfate, ce qui eût entraîné l'existence d'une certaine quantité d'acide hydro-sulfurique libre que l'on n'y observe nullement.

L'interprétation pourra être à la vérité un peu différente lorsqu'on retrouvera dans les eaux sulfureuses, de l'acide carbonique libre ou formant des bi-carbonates et de l'acide hydro-sulfurique non combiné à côté d'hydro-sulfates. Mais je n'ai point eu encore l'occasion d'observer cet assorti-

[1] *L. C.*, p. 129.

ment, et je ne pense pas que ce cas, s'il se présente, soit bien commun.

On voit bien pourquoi l'hydro-sulfate préparé avec le carbonate de soude serait peu propre à la synthèse de nos eaux. Il ne pourrait le devenir qu'autant qu'on aurait eu la persévérance de compléter la destruction du bi-carbonate, en prolongeant suffisamment le courant d'acide hydro-sulfurique. Or, ce procédé est d'une lenteur qui ne saurait s'accommoder avec la préparation de ce sel en proportions un peu étendues.

La présence d'un bi-carbonate alcalin ne serait pas seulement inopportune comme introduisant dans le liquide un sel qui n'existe pas dans nos eaux ; elle le serait encore comme accélérant la décomposition de l'hydro-sulfate, suivant le double mode d'action dont il a été question dans mon Mémoire sur le principe sulfureux.

Cet inconvénient disparaît, lorsqu'à la place du carbonate de soude on a recours à la soude caustique, et c'est de ce sel obtenu avec les précautions indiquées que je conseille de faire usage toutes les fois qu'on se proposera d'imiter, de la manière la plus approximative, les eaux sulfureuses de nos Pyrénées. Sous ce rapport du moins, la ressemblance est frappante, et j'ai vu plusieurs fois des personnes des plus familiarisées avec l'exploration de ces sortes d'eaux minérales, n'être pas peu surprises de la fidélité du parallèle.

II. — Toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées

que j'ai eu à étudier, m'ont offert de la silice, et j'ai de fortes raisons de croire que c'est un principe commun de ces mêmes eaux dans les autres régions de la chaîne.

Les proportions de silice qu'on y découvre sont même assez remarquables, pour qu'on soit autorisé à établir que l'imitation rigoureuse de ces eaux ne saurait se passer de l'intervention d'une substance qui peut avoir son genre d'efficacité, et qui pourrait surtout modifier l'influence des autres ingrédiens.

Si l'on n'a point tenté jusqu'à présent d'introduire la silice dans les eaux minérales artificielles, ne faut-il pas l'attribuer, en grande partie, aux embarras que devait entraîner son peu de solubilité connue? J'ai réalisé quelques essais dans ces vues, et j'ai pu m'assurer qu'il n'était pas difficile d'imprimer ce trait de ressemblance de plus à nos eaux sulfureuses factices.

Il règne une grande indécision sur les aptitudes de la silice, et je ne sache pas que des expériences dirigées dans ce but aient fixé les conditions positives de sa dissolution dans l'eau.

Bergman admettait que la chaleur seule pouvait communiquer à l'eau la faculté de dissoudre la silice.

Black, ayant constaté l'existence de fortes proportions de silice dans les eaux de Reikum, ne crut point pouvoir accueillir le sentiment du chimiste suédois, et attribua la solubilité de cette terre à la présence de l'alcali caustique.

Suivant Klaproth, ce serait le carbonate alcalin qui, dans ces eaux d'Islande, aurait servi d'intermédiaire à la dissolution de la silice; assertion, du reste, que ce célèbre chimiste ne paraît pas avoir mise à l'abri de toute indécision [1].

Dans son Analyse des eaux de Plombières, M. Vauquelin semble revenir au sentiment de Black, en attribuant la dissolution de la silice à l'alcali dont une partie, dit-il, existe dans ces eaux *à l'état caustique* [2].

Dans ces incertitudes, j'ai cru nécessaire de vérifier non-seulement quel peut-être le degré d'efficacité du carbonate de soude pour opérer la dissolution de la silice, mais encore ce que peut l'eau aidée de la chaleur pour produire le même effet.

Je ne pouvais guère révoquer en doute cette solubilité de la silice par les carbonates alcalins. J'avais fait évaporer une grande quantité de l'eau sulfureuse de Thuez, et j'étais parvenu à la concentrer puissamment sans qu'aucun précipité s'y fût manifesté. Le liquide n'avait nullement perdu de sa transparence après quatre années. Cependant, il contenait d'abondantes proportions de silice, et l'on ne pouvait admettre qu'à la suite d'une aussi longue évaporation et d'une conservation aussi prolongée, il pût rester une parcelle d'alcali qui ne fût à l'état de carbonate.

[1] Klaproth, *Mém.*, t. I, p. 349.

[2] *Annal. de chim.*, t. XXXIX, p. 172.

Les expériences que j'ai tentées ont pleinement confirmé cet aperçu, et m'ont offert le moyen de faire concourir la silice à la synthèse des eaux minérales, soit qu'elles contiennent un carbonate alcalin, soit qu'elles en soient dépourvues.

La silice dont j'ai fait usage dans mes expériences, avait été préparée en faisant prendre une partie de quartz hyalin en poudre à quatre parties de potasse pure, précipitant après cela la solution de potasse silicée par l'acide hydro-chlorique en excès et lavant soigneusement le précipité gélatiniforme.

Tantôt j'agissais sur la silice en gelée. Je déterminais les proportions de silice dissoute en évaluant ce qu'elle représentait, sous cette forme, de silice calcinée; 2,0 gram. de silice en gelée récente, se réduisaient par la calcination à 0,2 gram. de matière. Mais cet hydrate variant sans cesse dans ses proportions d'eau, j'avais soin d'en fixer les rapports comme terme de comparaison à chaque reprise d'essais.

D'autres fois, je faisais usage de cet hydrate desséché et effleuri au contact de l'air. Réduite ainsi en poudre blanche, la silice se montrait moins chargée d'eau, mais le nouvel hydrate n'en était pas moins d'une constitution variable qu'il s'agissait d'apprécier à chaque occasion.

Dans tous les cas, je faisais bouillir le dissolvant sur une quantité bien connue de silice, et je déduisais la quantité dissoute de celle que j'obtenais

comme résidu, après avoir calciné celle-ci et avoir fixé comparativement ses rapports dans cet état.

Comme je n'avais d'autre but dans ces essais, que d'éprouver comment on pourrait s'y prendre pour introduire la silice dans les eaux minérales artificielles, lorsqu'il serait question d'imiter une production naturelle qui en serait plus ou moins chargée, j'ai pu me dispenser de poursuivre les aptitudes de la silice sous un point de vue plus général. Voici les principaux résultats que j'ai obtenus de cette série d'expériences.

Premier résultat. La silice en gelée se laisse très-bien dissoudre par les carbonates alcalins au point que 50 gram. d'eau chargée de 2,5 gr. de carbonate sec, ont pu prendre et retenir l'équivalent de 0, 355 de silice calcinée.

Deuxième résultat. La silice effleurie à l'air n'est pas moins soluble que la silice en gelée. La légère différence, en plus, qui a été observée ne paraît se rattacher qu'à quelque circonstance accessoire de l'opération [1].

Troisième résultat. Une solution aqueuse de carbonate alcalin semble être plus redevable de son aptitude à dissoudre la silice à l'extension du li-

[1] La solution de silice obtenue à chaud en dépose fréquemment une bonne partie sous forme gélatineuse après filtration. Mais souvent aussi le refroidissement s'opère sans qu'aucun dépôt s'effectue. Quelle est la condition du phénomène ? Je ne pourrais pas même essayer de conjecture à cet égard, tant il est inconstant.

quide qu'à la concentration de l'alcali. Dans le cas où cette concentration est telle que le liquide tend à déposer une partie de la silice, en refroidissant, on prévient facilement cette précipitation par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau.

Quatrième résultat. L'eau seule sans le concours du carbonate alcalin, peut prendre à chaud et retenir à froid une quantité de silice sensiblement supérieure à celle que l'analyse découvre dans les eaux siliceuses les plus chargées. C'est ainsi que 500 gr. d'eau distillée, agissant à la température de l'ébullition sur 0,5 gr. de silice effleurée, et dans un digesteur, à la température d'environ 134°, sur même quantité de silice calcinée, ont pu prendre en dissolution dans le premier cas 0,12 gr. de silice, et 0,175 gr. dans le second.

Cinquième résultat. Même après sa complète calcination, la silice ne laisse pas d'être soluble dans l'eau alcalisée par le carbonate de soude.

Sixième résultat. Comme on devait s'y attendre, toutes choses égales, la silice est d'autant moins soluble que sa cohésion est plus grande ; c'est ce qui résulte nettement de l'inspection du tableau suivant :

Tableau des degrés de solubilité de la silice sous diverses conditions.

Quantité de silice employée.	Quantité d'eau.	Quantité de carbonate de soude sec.	Silice dissoute équivalant à silice calcinée.	OBSERVATIONS.
gram.	gram.	gram.	gram.	
2,0 *	50	2,5	0,355	Les 2 gram. de silice en gelée tenaient 0,385 de silice calcinée.
2,0 *	25	5,0	0,367	Même hydrate que le précédent.
0,5 **	50	2,5	0,38	L'hydrate employé représente 0,4 de silice calcinée.
0,5 **	50	5,0	0,38	Même hydrate que le précédent.
0,5 **	500	2,5	0,36	Même hydrate.
0,5 **	500	0	0,12	L'action a eu lieu a † 100° c.
0,5 ***	500	0	0,175	Silice calcinée à la chaleur d'une forte lampe à l'alcool. L'action a eu lieu dans le digesteur à environ 134° c.
0,4 ***	500	2,5	0,32	Calcination effectuée à la chaleur d'une lampe à l'alcool.
0,4 ***	500	2,5	0,22	Calcination effectuée au rouge blanc dans un fourneau.

* Silice en gelée.
** Silice effleurie à l'air.
*** Silice calcinée.

Déduisons de l'ensemble de ces faits qu'il est possible, qu'il est même facile d'introduire la silice dans les eaux minérales factices, toutes les fois

qu'on croira avoir quelque intérêt à le faire, pour imiter de plus près les eaux naturelles; et cela, non-seulement dans le cas où ces eaux devront contenir également un carbonate alcalin, comme il arrive à toutes nos eaux sulfureuses des Pyrénées, mais encore alors même que les eaux à imiter seraient d'une toute autre nature.

Ainsi nos eaux sulfureuses se font remarquer, entre autres, comme très-chargées de silice. Fortement concentrées, elles laissent se former et se renouveler à leur surface des pellicules blanches de nature décidément siliceuse. Mille centimètres cubes de liquide m'ont offert depuis 0,0303 gr. de silice calcinée jusqu'à 0,1632. Ce maximum s'est présenté dans l'eau de Thuez. Quelque étendue que soit cette quantité de silice, elle est loin d'égaler celle que pareille quantité de véhicule pourrait prendre. Les résultats annoncés témoignent en effet que 1000 gr. d'eau seule dissoudraient 0,24 de silice, et se chargeraient de 0,72 gr. de cette substance avec le concours de 5 gr. de carbonate de soude.

Je ne connais point d'eau naturelle plus riche en silice que celle de la fontaine bouillante de Reikum en Islande. Klaproth y a trouvé 9 grains de silice par 100 pouces cubes, à côté de 3 grains de carbonate de soude [1], la silice n'en fait donc à peu près que le trois millième du liquide, et nous avons

[1] *L. C.*, p. 346.

vu que nos expériences ont donné des rapports bien autrement élevés.

III. — Une eau sulfureuse des Pyrénées sera toujours imparfaitement imitée, tant que le produit artificiel ne contiendra point de glairine, attendu que la glairine est un principe commun de ces eaux.

Dans l'impossibilité de préparer de toutes pièces ce genre d'ingrédient, et d'imiter en cela le travail de la nature qui nous cache encore son secret, il faut bien se résoudre à s'en passer, et c'est le parti que très-probablement l'on continuera le plus souvent de prendre.

Si cependant on tenait à se rapprocher, même dans ce sens, de la constitution des eaux naturelles, je ne vois pas de meilleur moyen que de recourir aux glaires elles-mêmes, telles qu'elles se présentent concrétées au bouillon des sources. Ce serait emprunter à la nature ses propres matériaux.

Il serait facile sans doute de faire bonne provision de ces glaires aux sources où elles abondent le plus; on les conserverait ensuite à l'abri de la décomposition à l'aide de l'alcool, pour être appropriées à la synthèse des eaux sulfureuses à glairine dans les établissemens où s'exécutent ces procédés.

Lorsqu'il serait question de mettre en œuvre ces produits glairineux, on les soumettrait à un lavage convenable, et les faisant bouillir dans un bon digesteur avec une quantité suffisante d'eau dans

le but d'obtenir, par le surcroît de température qui en résulte, une solution plus chargée de glairine, on ajouterait ce liquide au véhicule des autres matériaux.

Je ne doute pas qu'une semblable addition, faite dans les limites appropriées, ne fût plus propre que le concours de la gélatine animale à imprimer aux eaux factices les qualités dont les eaux naturelles sont redevables à la présence de la glairine. La substitution serait d'autant plus légitime que l'emprunt serait fait aux eaux sulfureuses elles-mêmes.

Dans tous les cas, les manipulations relatives à l'emploi de cet ingrédient des eaux sulfureuses demanderaient à être suivies avec toutes les attentions nécessaires pour préserver ce produit pseudo-organique des altérations variées qui tendraient à le dénaturer.

Quelle serait cependant l'utilité de cette addition? Peut-on pressentir quel genre d'efficacité l'intervention de cette glairine d'emprunt introduirait dans l'eau sulfureuse artificielle? Ce sont là des questions auxquelles il me semble tout-à-fait impossible de répondre dans l'état actuel de la science. Ce ne serait évidemment que sur des vues purement empiriques que reposeraient les motifs de cette addition.

Comment essayer de dire en effet ce qu'on peut attendre du concours de la glairine dans les eaux factices, lorsqu'on ignore si pleinement ce qu'elle

fait dans les eaux naturelles! Il est vrai que ce serait peut-être en éprouvant ainsi dans les grands établissemens, tantôt des eaux sulfureuses sans glairine, tantôt des eaux avec glairine, qu'on pourrait espérer d'arriver, si la chose est possible, à déterminer jusqu'à quel point la glairine est un ingrédient actif des eaux sulfureuses et quelle part lui revient dans leurs effets. Ce devrait être le principal but des essais que je propose.

IV. — Les eaux sulfureuses des Pyrénées se font généralement remarquer par la petitesse des proportions de leurs ingrédiens médicamenteux. Le résidu de leur évaporation ne dépasse guère la trois millième partie du liquide dans les eaux les plus riches, et équivaut à peine à la cinq millième partie dans quelques autres. Elles tiennent cet attribut de leur origine, comme provenant de terrains primordiaux et cristallisés.

C'est cependant avec ce faible cortége de matières étrangères, et le concours d'une température plus ou moins élevée, qu'elles produisent ces effets si heureux qui les font justement figurer parmi les plus précieuses ressources de la thérapeutique dans le traitement d'une foule de maladies chroniques.

Toute tentative d'imitation de ces eaux devra donc rester dans les limites de ces rapports, si elle tient à conserver à la copie ce premier trait de ressemblance avec le modèle.

Ce n'est pas qu'il ne puisse se présenter des oc-

casions où il sera éminemment profitable de renforcer la puissance active de ces eaux factices pour satisfaire plus sûrement par elles à certaines indications; mais il ne faut point perdre de vue que plus on agrandira au-delà de ce terme les doses de matières dont on chargera le liquide, plus on s'éloignera de la véritable constitution des eaux naturelles qui auront servi de type à la synthèse.

C'est surtout quand il est question de reproduire des eaux minérales qui n'ont besoin que de si petites proportions de matières étrangères, pour jouir d'une efficacité aussi prononcée, qu'il importe de disposer d'un véhicule doué lui-même d'une certaine pureté afin que ses propres matériaux ne risquent point d'altérer le caractère d'action de ceux que la synthèse va utiliser. L'art d'approprier à ce genre de fabrication les eaux de source, de puits ou de rivière aura fréquemment besoin de déployer toutes ses ressources, si l'on tient à réaliser les conditions auxquelles il conviendrait de satisfaire [1].

[1] Les eaux de Montpellier sont, par exemple, peu propres en général, dans leur état naturel, à ce genre d'opérations, soit par la présence des carbonates terreux qu'un excès d'acide carbonique y tient en dissolution, soit par le concours des hydrochlorates et des sulfates terreux, dont les carbonates alcalins provoqueraient la décomposition, soit enfin par l'abondance du résidu que laisse leur évaporation. Ce n'est qu'à l'aide de quelques manœuvres que suggèrerait au besoin l'hydrologie médicale qu'on pourrait les employer dans ces vues.

La fabrication d'eaux sulfureuses analogues à celles des Pyrénées pourra être subordonnée à des conditions un peu différentes, suivant le degré d'approximation qu'on se proposera d'atteindre.

Tantôt, par exemple, on se contentera de mettre en œuvre les sels solubles que renferment ces eaux, notamment l'hydro-sulfate et le carbonate alcalins que tout fait considérer comme les principaux instrumens de leur efficacité, sans tenir compte de la silice non plus que de la glairine. Ce sera sans contredit le cas le plus ordinaire.

D'autrefois, au contraire, on cherchera à copier plus servilement l'œuvre de la nature, en admettant dans l'eau artificielle et la silice et la glairine, suivant des rapports convenables. Cet empirisme d'imitation aura pour but de garantir plus exactement la similitude des effets, ou de vérifier ce que peuvent ces deux derniers ingrédiens pour modifier l'efficacité de ces eaux.

Rien de plus simple que l'imitation de ces eaux sulfureuses, si l'on veut se borner à reproduire avec fidélité leur caractère alcalino-sulfureux, et si l'on se contente de faire intervenir dans l'art de les copier, les ingrédiens auxquels on peut assigner rationnellement un genre d'efficacité déterminable.

Toute la manipulation consiste alors à faire prendre à un volume donné de liquide, la quantité d'hydro-sulfate, de carbonate, de sulfate et d'hydro-chlorate de soude que suggère l'analyse

de chacune des eaux que l'on veut plus spécialement reproduire.

En adoptant à cet égard une sorte de moyenne dans les quantités de ces matériaux salins, on pourra employer les doses suivantes pour un litre d'eau ou 1,000 centimètres cubes :

Hydro-sulfate de soude cristallisé.	0, gr. 159	(3 grains).
Carbonate de soude.	0, 212	(4 grains).
Sulfate de soude.	0, 080	(1 grain $^1/_2$).
Chlorure de sodium.	0, 027	($^1/_2$ grain).

S'il s'agissait d'approprier ces matériaux à la préparation d'un bain sulfureux, en admettant que la masse du liquide fût égale à 180 décimètres cubes, leur quantité respective serait donc :

Hydro-sulf. de soude.	28,62 gr.	(0 onc.	7 gros	36 grains).
Carbonate de soude.	38,16	(1	2	0).
Sulfate de soude. .	14,40	(0	3	54).
Chlorure de sodium.	4,86	(0	1	18).

Je ne propose d'employer ces matières salines à l'état cristallin, que parce qu'il en résulte plus de facilité pour en faire usage et en fixer les proportions. Ce ne serait pas sans quelque embarras qu'on chercherait à les utiliser dans cet état de sécheresse où se réalisent familièrement les évaluations de l'analyse des eaux. C'est cependant en prenant pour base leur constitution à l'état sec, que leurs proportions respectives ont été déduites, et qu'elles se trouveraient répondre à leurs rapports dans les eaux naturelles.

Cet assortiment de sels solubles que je viens de présenter comme principal fondement de l'imitation des eaux sulfureuses des Pyrénées, n'est pas tellement absolu qu'il ne soit susceptible de certaines variations, suivant qu'il s'agira plus spécialement de telle ou telle source. Il appartient à l'analyse de chacune d'elles de manifester les différences dont cet assortiment est susceptible. Ce n'est ici pour ainsi dire, qu'un fonds commun qui est redevable de son importance à la constance avec laquelle il se reproduit dans toutes ces eaux, ainsi qu'à la puissance active de ses matériaux en qui reposent leurs propriétés communes.

Ainsi, plusieurs des eaux que j'ai analysées m'ont offert à côté de ces sels à base de soude, des sels à base de potasse, notamment du carbonate. Mais alors même le carbonate de soude ne laissait pas de s'y représenter également et toujours en proportions bien plus élevées que l'autre.

Je crois devoir ajouter que je n'ai point trouvé d'eau sulfureuse qui ne m'offrît, à côté des sels solubles dont il vient d'être question, quelques traces de sels insolubles, tels que carbonate de chaux ou de magnésie et sulfate de chaux, et tout me porte à croire qu'il en est de même dans les autres eaux des Pyrénées. Fallait-il faire intervenir ces sels dans la synthèse et pousser jusque-là le scrupule de l'imitation?

Les raisons qui s'offraient pour me dispenser d'en tenir compte n'étaient pas sans importance:

Nullité présumée d'influence, faiblesse extrême des proportions, indécision même sur leur manière d'être dans les eaux; tout semble justifier le parti de s'en passer. Les sels calcaires existent, en effet, dans nos eaux sulfureuses des Pyrénées en quantité si débile, qu'ils n'y sont pas saisissables par l'oxalate d'ammoniaque ou le suroxalate de potasse dont la délicatesse pour ce genre d'indications est si bien connue.

Cette composition de nos eaux sulfureuses factices, qui représente avec une fidélité remarquable, le caractère sulfureux et alcalin des eaux des Pyrénées, et qui reproduit si exactement leurs principales aptitudes, n'est pas seulement très-différente de celle que l'on avait assignée jusqu'ici à l'imitation des eaux de Baréges et autres [1], elle s'éloigne bien plus encore des données que semblaient consacrer de prétendues analyses de ces eaux.

Si l'on s'en rapportait à certains travaux sur les eaux des Pyrénées [2], d'un côté elles ne contiendraient ni hydro-sulfate, ni même du carbonate de soude; de l'autre elles offriraient généralement du muriate et du sulfate de magnésie, et leur synthèse devrait reposer sur des bases toutes différentes. Mais de tels résultats ne méritent d'inspirer aucune confiance; l'existence des sels solubles de

[1] *Manuel des eaux minér. de France.* Patissier.

[2] *Anal. et propr. méd. des eaux min. et therm. des Pyrénées*, par Poumier. *Passim.*

magnésie est bien décidément incompatible, du moins aux proportions indiquées, avec celle du carbonate alcalin et la présence de ce carbonate, dans ces eaux, déjà signalée par Bayen, est sans contredit un des faits les plus saillans et le plus solidement établis de leur histoire chimique.

En admettant donc qu'on peut, sans nul sacrifice, se passer de reproduire dans nos eaux factices les très-petites quantités de carbonate et de sulfate de chaux que signale l'analyse des eaux naturelles, est-on en droit d'établir qu'on peut négliger également l'intervention de la silice et de la glairine? J'ai déjà fait ressortir la nécessité d'en appeler à l'expérience avant de prononcer définitivement sur ce point de la synthèse des eaux. Il sera facile du moins d'introduire ces matériaux dans nos eaux factices, toutes les fois qu'on le jugera convenable.

Ainsi, la quantité moyenne de silice qu'on découvre dans nos eaux des Pyrénées, étant de 0, gr. 053 (1 grain) par 1000 centimètres cubes, il en résultera une grande latitude pour faire prendre à l'eau factice ce qui lui revient de cet ingrédient. Il suffira, dans ce but, d'introduire l'équivalent de cette proportion de silice en gelée dans 500 grammes d'eau que l'on aura soin de rendre légèrement alcaline, par l'addition de 0,212 gram. de carbonate de soude, c'est-à-dire de la quantité de ce sel que l'on doit retrouver dans un litre d'eau. On facilitera son action dissolvante en faisant bouillir quelque

temps. Doublant, après cela, le volume du liquide et ajoutant les autres ingrédiens salins, on obtiendra un litre d'eau factice que le concours de la silice identifiera de plus près avec l'eau naturelle qu'on aura en vue.

S'il était question de charger de silice l'eau d'un bain, le procédé resterait le même, et ne varierait, en quelque sorte, que par les proportions des matériaux. La quantité de silice gélatiniforme mise en œuvre équivaudrait à 9,561 gr. de silice calcinée. On la ferait bouillir dans cinq litres d'eau préalablement alcalisée par l'addition de 38,243 gr. de carbonate de soude, et ce liquide serait projeté bouillant dans l'eau du bain.

De telles manipulations se présentent d'elles-mêmes comme faciles à approprier en grand à la préparation d'eaux sulfureuses siliceuses, dans les établissemens consacrés à ce genre d'industrie. C'est là que sont spécialement appelées à être mises en pratique ces méthodes d'une imitation plus ou moins fidèle de nos eaux pyrénéennes. C'est encore là que la facilité de comparer, pour des cas analogues, les effets produits par les eaux de ce genre diversement préparées, permettra surtout à l'homme de l'art de constater si une différence appréciable d'efficacité ne répondrait point à chacun des états sous lesquels nous proposons de reproduire nos eaux sulfureuses.

Une semblable tâche demandera sans doute de la perspicacité; mais elle est bien digne de tenter

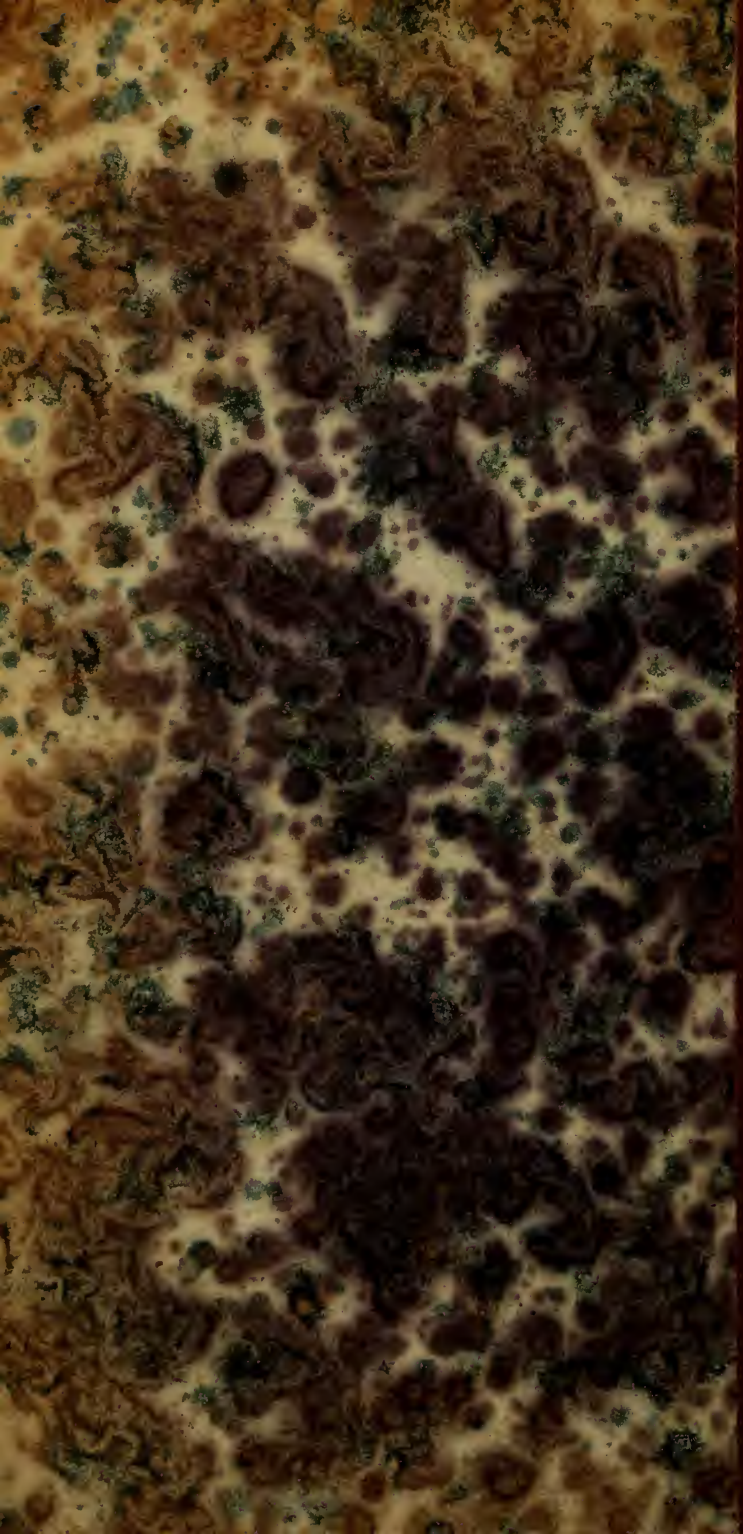
les médecins que leur position met à même de recueillir des données assez variées pour élucider ce problème. Il ne devra pas être seulement question de vérifier s'il n'existe pas quelque différence sensible entre les effets thérapeutiques des eaux sulfureuses, telles que nous proposons de les obtenir, et les eaux sulfureuses préparées suivant les méthodes jusqu'ici reçues; il faudra rechercher de plus si rien ne distingue nos eaux factices, réduites à leur caractère *alcalino-sulfureux*, d'avec les mêmes après l'adjonction, ou séparée ou coïncidente, de la silice et de la glairine.

Ce n'est évidemment qu'à l'aide d'une exploration ainsi conduite qu'on peut espérer de découvrir jusqu'à quel point les eaux sulfureuses artificielles peuvent simuler les eaux naturelles dans leurs effets thérapeutiques, quelle part revient dans ces effets à tel ou tel de leurs ingrédiens respectifs, et comment on peut établir le droit de se passer de certains matériaux des eaux naturelles sans avoir à s'imposer le sacrifice de quelque qualité utile.

On sent tout ce qu'il y aurait d'avantageux à obtenir ces documens. Les données précédemment développées sont destinées à préparer quelques facilités à cet égard. Elles avaient pour objet de rendre plus approximative qu'elle n'a été jusqu'ici, la synthèse des eaux sulfureuses des Pyrénées; elles peuvent conduire à des améliorations dans les applications thérapeutiques de ces eaux. Si elles

contribuent par la suite à faire éclore un tel résultat, elles auront rempli le but qui nous a fait tracer ce Mémoire comme complément pratique de nos recherches sur les eaux sulfureuses.

FIN DU TOME SECOND.

Accession no. YUL tr.

Author Anglada:
Mémoires pour
servir à l'histoir
des eaux minérales.
Call no. RM811
827A
.2